

20  
19

GELECEĞİN DÜNYASINDA  
BİLİMSEL VE MESLEKİ  
ÇALIŞMALAR

*MATEMATİK ve FEN BİLİMLERİ*

**EDİTÖRLER**

PROF. DR. CEM CÜNEYT ERSANLI

DOÇ. DR. AYHAN ERCİYES

DR. CANAN BAŞLAK

**EKİN**   
Basım Yayın Dağıtım

**GELECEĞİN DÜNYASINDA  
BİLİMSEL VE MESLEKİ ÇALIŞMALAR  
2019  
MATEMATİK VE FEN BİLİMLERİ**

**EDİTÖRLER**

**PROF. DR. CEM CÜNEYT ERSANLI  
DOÇ. DR. AYHAN ERCİYES  
DR. CANAN BAŞLAK**

EKİM 2019  
BURSA / TÜRKİYE

**EKİN**   
Basım Yayın Dağıtım

## **Editörler**

**PROF. DR. CEM CÜNEYT ERSANLI**  
**DOÇ. DR. AYHAN ERCİYES**  
**DR. CANAN BAŞLAK**

**Birinci Baskı • © Ekim 2019 / Bursa**

**ISBN • 978-605-327-987-7**

**© copyright**

**All Rights Reserved**

**Ekin Basım Yayın Dağıtım**

**Tel: 0224 223 04 37**

**Mail: info@ekinyayinevi.com**

**Web: www.ekinyayinevi.com**

**Adres: Şhreküstü Mahallesi Cumhuriyet Caddesi**  
**Durak Sokak No:2 Osmangazi - Bursa**

**EKİN**   
**Basım Yayın Dağıtım**

# İÇİNDEKİLER

<b>İÇİNDEKİLER.....</b>	<b>i</b>
<b>GÜVENLİ BİR GELECEK İÇİN YENİLENEBİLİR ENERJİ .....</b>	<b>1</b>
1. GİRİŞ.....	1
2. BİRİNCİL ENERJİ KAYNAKLARI VE TÜRKİYE .....	3
3. YENİLENEBİLİR ENERJİ VE TÜRKİYE.....	4
3.1. Türkiye’de Güneş Enerjisi.....	5
3.2. Türkiye’de Hidroelektrik Enerji.....	6
3.3. Türkiye’de Jeotermal Enerji.....	7
3.4. Türkiye’de Rüzgâr Enerjisi .....	8
3.5. Türkiye’de Biyokütle Enerjisi (Biyogaz, Biyoyakıt) .....	8
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	10
5. KAYNAKÇA .....	11
<b>STİREN MOLEKÜLÜNÜN KURAMSAL KİMYASAL AKTİVİTE VE DNA/ECT YÖNTEMİ İLE YÜK TRANSFERİ TAYİNİ .....</b>	<b>15</b>
1. GİRİŞ.....	15
2. MATERYAL VE METHOD .....	15
2.1. Hesaplamalı Kimya Yöntemi .....	15
3. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	16
3.1. Optimize Yapı .....	16
3.2. Global Kimyasal Aktivite Hesaplaması: Sertlik ve Yumuşaklık Parametreleri.....	17
3.3. Lokal Kimyasal Aktivite Hesaplamaları: Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) .....	19
3.4. Lokal Kimyasal Aktivite Hesaplamaları: Net Yükler .....	20
3.5. Lokal Kimyasal Aktivite Hesaplamaları: Fukui Fonksiyon (FF) Analizi .....	21
3.6. DNA Bazları ile Yük Transferi (ECT).....	22
3.7. İkinci Dereceden Lineer Olmayan Optik Özellikler (NLO).....	23
3.8. Doğal Bağ Orbital Analizi (NBO).....	23
3.9. Hirshfeld Yüzey Analizi.....	25
4. SONUÇLAR .....	26
5. KAYNAKÇA .....	27
<b>C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>S BİLEŞİĞİNİN KARARLILIĞININ VE DNA BAZLARI İLE ETKİLEŞİMİNİN ARAŞTIRILMASI.....</b>	<b>29</b>
1. GİRİŞ.....	29
2. C <sub>23</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> S BİLEŞİĞİNİN TEORİK ÇALIŞMASI .....	30
2.1. C <sub>23</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> S Bileşiğinin Geometrik Optimizasyonu .....	30
2.2. C <sub>23</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> S Bileşiğinin Tek Nokta Enerji Hesaplamaları.....	38

2.3. Moleküler Yapı ve DNA Bazları Arasındaki Etkileşim .....	39
3. SONUÇLAR .....	42
4. KAYNAKÇA .....	42
<b>EPİSAMMİK VE EPİLİTİK DİYATOME FLORASI ÜZERİNE BİR ARAŞTIRMA, SİNOP-TÜRKİYE.....</b>	<b>44</b>
1. GİRİŞ.....	44
2. MATERYAL VE METHOD .....	44
3. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	46
4. KAYNAKÇA .....	49
<b>AĞIRLIKLI CAMPANATO UZAYLARI VE BU UZAYLAR ÜZERİNDE BAZI EŞİTSİZLİKLER.....</b>	<b>52</b>
1. GİRİŞ.....	52
2. AMAÇ .....	57
3. MATERYAL VE YÖNTEM .....	57
4. BAZI LEMMALAR.....	58
5. ANA SONUÇ VE İSPATI.....	58
6. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	65
7. KAYNAKÇA .....	65
<b>VERİ ZARFLAMA ANALİZİNDE İYİMSER VE KÖTÜMSER KARAR TEORİLERİNE DAYANAN YENİ BİR YAKLAŞIM.....</b>	<b>67</b>
1. GİRİŞ.....	67
2. KLASİK VERİ ZARFLAMA ANALİZİ.....	68
2.1. Charnes Cooper Rhodes (CCR) modeli .....	69
2.2. Veri Zarflama Analizi Uygulama Aşamaları .....	71
3. ÇAPRAZ ETKİNLİK YAKLAŞIMI .....	73
4. UYGULAMA: ENDÜSTRİYEL ROBOTLARIN PERFORMANSI.....	77
5. SONUÇLAR .....	80
6. KAYNAKÇA .....	80
<b>DÜŞÜK MALİYETLİ BİR ADSORBAN OLARAK MANYEZİT ARTIĞI İLE SULU ÇÖZELTİDEN KOBALT GİDERİMİ .....</b>	<b>83</b>
1. GİRİŞ.....	83
2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....	84
2.1. Kullanılan Malzemeler .....	84
2.2. Adsorbanın Karakterizasyonu .....	84
2.3. Adsorpsiyon Deneyleri.....	85
3. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA .....	86
3.1. Adsorbanın Karakterizasyonu .....	86
3.2. Başlangıç pH'ının Etkisi .....	89
3.3. Adsorban Miktarının Etkisi .....	90

3.4. Temas Süresinin Etkisi.....	90
3.5. Başlangıç Derişiminin Etkisi.....	91
3.6. Adsorpsiyon Kinetiği .....	92
3.7. Adsorpsiyon İzotermi.....	94
3.8. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	97
4. SONUÇLAR .....	98
5. KAYNAKÇA .....	98
<b>BLENDİNG TİP LUPAŞ OPERATÖRLERİNİN GENELLEMELERİ.....</b>	<b>102</b>
1. GİRİŞ.....	102
1.1. Teorem (Korovkin, 1953).....	102
2. TEMEL KAVRAMLAR .....	104
2.1. Lineer Pozitif Operatörler .....	104
2.2. Blending Tip Lupaş Operatörleri .....	105
3. İKİ DEĞİŞKENLİ FONKSİYONLAR İÇİN BLENDİNG TİP LUPAŞ OPERATÖRLERİ.....	107
3.1. Lemma.....	107
3.2. Lemma.....	109
3.3. Lemma.....	111
3.4. Teorem .....	112
3.5. $Gn, maf; x, y$ İçin Yaklaşım Derecesi .....	112
3.6. Ağırlıklı Uzayda. $Gn, maf; x, y$ Operatörleri İçin Yaklaşım Özellikleri.....	114
4. BLENDİNG TİP LUPAŞ OPERATÖRLERİNİN $q$ -GENELLEMESİ .....	117
4.1. Lemma.....	118
4.2. Lemma.....	120
4.3. $Gnaf, , q$ Operatörünün Yaklaşım Özellikleri .....	121
4.4. $Gnaf, , q$ Operatörleri İçin Ağırlıklı Uzayda Yaklaşım .....	122
5. KAYNAKÇA .....	129
<b>AŞIRI ÖĞRENME MAKİNELERİNİN PERFORMANSININ DEĞERLENDİRİLMESİ VE MOORE-PENROSE MATRİSİNİN HESAPLANMASI.....</b>	<b>131</b>
1. GİRİŞ.....	131
2. METODOLOJİ.....	132
2.1. Aşırı Öğrenme Makineleri.....	132
2.2. AÖM için Moore- Penrose Ters Matrisi ve Ters Matrisler için Alakalı Yöntemler	134
2.3. Çok Katmanlı Algılayıcı Sinir Ağı.....	137
3. DENEYSEL ÇALIŞMA .....	141
3.1. Veri Seti.....	141
3.2. Uygulama Sonuçları .....	142
4. SONUÇLAR .....	144

5. KAYNAKÇA .....	144
<b>DALGACIK SİNİR AĞI MİMARİSİNDE AKTİVASYON FONKSİYONLARININ KARŞILAŞTIRILMASI.....</b>	<b>146</b>
1. GİRİŞ.....	146
2. MATERYAL VE METOT.....	147
2.1. Dalgacık ve Dalgacık Sinir Ağı.....	147
2.1. Morlet Dalgacık Fonksiyonu.....	151
2.2. Meksika şapkası dalgacık fonksiyonu .....	153
2.3. Gaussian dalgacık fonksiyonu.....	153
2.4. Meyer dalgacık fonksiyonu .....	154
3. DENEYSEL ÇALIŞMA .....	154
4. SONUÇ .....	159
5. KAYNAKÇA .....	159
<b>YENİ BİR İTERASYON YÖNTEMİ İÇİN YAKINSAKLIK HIZI VE VERİ BAĞLILIĞI.....</b>	<b>161</b>
1. GİRİŞ.....	161
1.1. Tanım .....	161
1.2. Teorem .....	162
1.3. Tanım .....	162
1.4. Tanım .....	162
1.5. Tanım .....	162
1.6. Lemma.....	163
1.7. Lemma.....	163
1.8. Tanım (Veri Bağlılığı).....	163
2. TEMEL SONUÇLAR .....	164
2.1. Teorem (Yakınsaklık Analizi).....	164
2.2. Teorem (Yakınsaklık Denkliği).....	166
2.3. Teorem (Yakınsaklık Hızı).....	169
2.4. Örnek.....	170
2.5. Teorem (Veri Bağlılığı).....	171
2.6. Örnek.....	173
3. SONUÇLAR .....	175
4. KAYNAKÇA .....	175
<b>KOBALT (II)-İZOFİTALAT İÇEREN BİR BOYUTLU POLİMERİN SENTEZİ, YAPISAL VE SPEKTRAL OLARAK İNCELENMESİ .....</b>	<b>177</b>
1. GİRİŞ.....	177
2. MATERYAL VE METOD .....	180
2.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler.....	180

2.2. Metal(II)-izofitalat-isonikotinamit bileşiklerinin sentezi .....	180
2.3. X-ışını Kırınım Sistemi .....	180
2.4. FT-IR ve UV-Vis Spektrometresi .....	180
2.5. Termal Analiz ve Elementel Analiz .....	180
3. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	181
3.1. Metal(II)-İzofitalat-İsonikotinamit Bileşiklerine Ait Çalışmalar .....	181
4. SONUÇLAR .....	192
5. KAYNAKÇA .....	193
<b>ÇOK DUVARLI KARBON NANOTÜPÜN P3HT:PCBM MATRİSİNE DAHİL EDİLMESİNE DAYANAN ORGANİK GÜNEŞ HÜCRELERİNİN FOTOVOLTAİK PERFORMANSININ GELİŞTİRİLMESİ .....</b>	<b>196</b>
1. GİRİŞ.....	196
2. MATERYAL VE METOD .....	199
2.1. ITO (İndiyum Kalay Oksit) kaplı cam .....	199
2.2. PEDOT:PSS .....	199
2.3. P3HT:PCBM .....	199
2.4. Çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) .....	199
2.5. Güneş hücrelerinin hazırlanma aşamaları .....	200
2.6. Güneş hücresi hazırlama aşamaları .....	200
2.7. Cihaz uygulaması sonucu fotovoltaiik özelliklerin belirlenmesi.....	201
2.8. Güneş hücresi verimlerinin tekrarlanabilirliğinin sağlanması.....	201
3. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA .....	202
3.1. Raman ve IR analizi .....	202
3.2. SEM görüntüleri .....	202
3.3. AFM görüntüleri .....	203
3.4. I-V ölçümleri .....	204
4. SONUÇLAR .....	206
5. KAYNAKÇA .....	206



# GÜVENLİ BİR GELECEK İÇİN YENİLENEBİLİR ENERJİ

Elif Tezel Ersanlı<sup>1\*</sup>, Cem Cüneyt Ersanlı<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Sinop Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü

<sup>2</sup>Sinop Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü

eersanli@sinop.edu.tr

\* Sorumlu Yazar

## 1. GİRİŞ

Yaşam deyince akla gelen ilk kavram enerji olduğu gibi, hiç şüphesiz ki kalkınmışlığın ve sosyal gelişmişliğin vazgeçilmez göstergelerinden biri de üretim için kullanılan enerji miktarıdır. Enerji olmadan varlıktan söz etmek olanaklı değildir. Bu nedenle enerjiyi yaşam iksiri, bir başka söyleyişle yaşamın özü olarak ifade edebiliriz. İnsanlığın temel ihtiyaçlarının karşılanmasında ve yaşam standartlarının yükseltilmesinde enerji birincil derecede bir gereksinim olarak kabul edilmektedir. Dünya nüfusunun artışına paralel olarak; sanayileşme ve teknolojik gelişmelerin bir sonucu olarak ortaya çıkan küreselleşme ile artan ticari olanaklar, her geçen gün enerjiye olan ihtiyacı da bir o kadar artırmaktadır. Bu süreç, enerjiyi sadece ulusal değil, uluslararası alanda da politika ve stratejilerin belirlenmesinde en önemli bir argüman konumuna taşımaktadır. Yeryüzünde canlılar için temel enerji kaynağı güneş olup, yeşil bitkiler enerjilerini güneşten temin ederken, diğer canlılar da ekosistem içinde yaşamlarını devam ettirebilmek için ihtiyaçları olan enerjiyi birbirlerinin üzerinden sağlamakta, insanlar ise diğer canlılardan farklı olarak yaşamlarını sürdürebilmek için, gıda dışında da birçok enerji kaynağından yararlanmak zorundadır [1]. Yararlanılan enerji kaynaklarının bir kısmını tükenen ve yeniden kullanılamayan fosil kaynaklı yakıtlar (kömür, petrol, doğalgaz, vb.) oluşturmaktadır. Fosil yakıtlar olarak nitelenen yenilenemez enerji kaynaklarının rezervlerinde azalmayla birlikte birçok ülke yeni enerji kaynakları arayışına girmiştir. Enerjinin elde edilişi ve sürekliliği bakımından alternatif sayılabilecek yenilenebilir enerji sistemleri kurmaya yönelmişlerdir [2]. Tarihte enerjinin keşfi ve kullanımı ateşin bulunması ile başlar. İnsanoğlu medeniyete ilk adımını ateşle atmış ve başlangıçta pişirme-ısıtma gibi basit ihtiyaçlarını karşılamıştır. Onsekizinci yüzyılda endüstri devrimi ile başlayan yakıt kullanımı ve özellikle de fosil yakıtlara bağlılık toplumlara daha fazla refah getirmiştir [3]. Bu süreçte yeterli su akış kuvveti bulunan nehirlere enerji gereksinimini karşılamak amaçlı su değirmenleri kurulmuş, buhar makinesinin icadıyla yanıcı kömür ve petrol yakıtları kullanılarak enerji elde edilmiştir. Ondokuzuncu yüzyıla gelindiğinde kömürün kullanılması ve buhar makinesinin yardımı ile taşımacılığın kolaylaşması endüstriyel gelişimi hızlandırmıştır. Ondokuzuncu yüzyılın sonlarında ve yirminci yüzyılın başlarında içten yanmalı motorların devreye girmesiyle elektrik enerjisi elde edilmeye çalışılmış ve yirminci yüzyılın ortalarında kurulmaya başlanan elektrik şebekeleri sayesinde elde edilen enerji bir noktadan diğer bir noktaya süratli bir şekilde iletilenmiştir. Fosil kaynaklı ve yenilenemeyen enerji olan petrolün yirminci yüzyılın popüler enerji kaynağı olması, yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılması gibi diğer enerji kaynaklarının kullanımını ve geliştirilmesini engellemiştir. Yirminci yüzyılın en önde gelen enerji kaynağı olan petrolün çevreye ve insan sağlığına verdiği zararlar bilimsel olarak araştırılmış ve kanıtlanmıştır. Ancak petrol konusunda ki ekonomik çıkarlar, çevresel sorunlardan daha ağır basmıştır. 1973 yılında yaşanan petrol krizi, dünya devletlerinin enerji alanında sıkıntılarının artmasına neden olmasıyla petrole olan bağımlılık daha da artmıştır [2]. Bu bağımlılığı engellemek için dünya devletleri Birleşmiş Milletler çatısı altında enerjinin verimli kullanılması için yeni stratejiler geliştirmiş, küresel iklim değişiklikleri karşısında alınması gereken önlemler, 187 ülkenin katıldığı Kyoto Protokolü ile belirlenmiştir [4]. Her geçen gün artan enerji talebi nedeniyle bu noktada yeni ve temiz enerji kaynaklarının araştırılması zorunlu hale gelmiştir. Bu artan enerji talebine en önemli etkenler olarak teknolojik gelişmeler, sanayileşme ve maddi gelirin yükselmesiyle beraber insanlarda konfor arayışı

## GÜVENLİ BİR GELECEK İÇİN YENİLENEBİLİR ENERJİ

yani daha rahat yaşam sürme isteği gösterilebilir. Dünyamızda artan enerji talebiyle beraber fosil yakıtlar hızla tükenmektedir. 2050'li yıllara gelindiğinde petrolün tükenme noktasına gelineceği varsayılmaktadır. Doğalgaza 2070, kömüre ise 2250 yılına kadar ömür biçilmektedir. Bunun yanında fosil yakıtların kullanılması sonucunda atmosferimize ve çevremize vermiş olduğu olumsuz etkiler bu fosil yakıtlarının faydasını gölgelemiştir. Fosil yakıtların kullanımı sonucunda atmosfere verilen karbondioksit ve metan gibi gazlar sera etkisine yol açmakta olup, bu gazlar güneşten gelen ve geri yansımaları gereken ısının atmosfer içinde tutulmasına neden olmaktadır. Bu durum ise, küresel iklim değişiminin bir etkeni olarak karşımıza çıkmaktadır. Yine fosil yakıtların yanması sonucu ortaya çıkan karbon monoksit, oksijenden çok daha hızlı bir şekilde kandaki hemoglobine tutunarak vücuttaki oksijeni bloke etmekte kükürt sülfürik aside dönüşerek insan sağlığına ve doğal çevreye onarılmaz zararlar vermekte ve hatta kansere yol açmaktadır. Doğalgazın yanmasıyla ortaya çıkan azot oksit ise güneş altında reaksiyona girerek nitrata dönüşmekte ve vücutta nitrik aside dönüşerek bağışıklık sistemimizi çökertmektedir [5].

Fosil yakıt kaynakları bakımından zengin olan ülkemizde 1999 yılına kadar elektrik enerjimizin neredeyse tamamını termik ve hidrolik santrallerden sağlarken sonraki yıllarda elektrik enerjisi üretiminde doğalgazın kullanımında artış olmuştur. 2007 yılında ülkemizde; 190,6 GWh elektrik enerjisi üretimi olmuş ve 2007 yılında elektrik enerjisi üretiminin %49,6'sı doğalgaz, %27,8'i kömür, %18,7'si hidrolik, %3,4'ü sıvı yakıtlı santrallerden ve %0,5'i ise diğer kaynaklardan sağlanmıştır. 2012 yılı enerji istatistik verilerine göre ise; elde edilen enerjinin %43,6'sının doğalgaz, %29,1'inin termik, %24,2'sinin hidrolik, %3,1'inin ise jeotermal, rüzgâr, biyokütle ve biyogaz kaynaklı olduğu Türkiye'de 2012 yılı elektrik enerjisi toplam üretimi 239.497 GWh [6], 2013 yılı 240.153 GWh ve 2014 yılı 251.962 GWh olarak belirlenmiştir. 2015 yılında ise, toplam elektrik üretimi 261.783 GWh olan elektrik enerjisinin %37,8'inin doğalgaz, %30,1'in termik, %25,8'inin hidrolik, %6,3'ünün ise jeotermal, rüzgâr ve diğer enerjilerin oluşturduğu tespit edilmiştir [7]. 2018 yılı sonunda elektrik enerjisi üretimi 303,9 GWh olarak gerçekleşmiştir. 2018 yılında ülkemizde elektrik üretiminin de en büyük pay %37,3 ile kömüre aitken üretimin, %29,8'i doğal gaz, %19,8'ini hidrolik enerji, %6,6'sını rüzgâr, %2,6'sını güneş, %2,5'i jeotermal enerjiden ve %1,4'ünü diğer kaynaklar oluşturmuştur. Elektrik enerjisi üretim santrali sayısı; Ülkemizde 2018 yılı sonu itibarıyla lisanssız santraller dahil 7.423'e yükselmiştir. Bu santrallerin 653 adedi hidroelektrik, 42 adedi kömür, 249 adedi rüzgâr, 48 adedi jeotermal, 320 adedi doğalgaz, 5.868 adedi güneş, 243 adedi ise diğer kaynaklı santrallerdir [8].

Enerji ve sanayi ürünleri üretimimizin, enerji kaynakları ise günlük yaşamımızın en önemli yaşamsal girdileridir. Bu sebeple de ülkenin enerji alanında yönetimini üstlenenler, toplumun ve ekonominin gereksinim duyduğu enerjiyi kesintisiz, güvenilir, zamanında, temiz ve ucuz yollardan temin etmenin yanında enerji arz güvenliği açısından bu kaynakları çeşitlendirmek zorundadırlar [9]. Enerji üretiminde kullanılan kaynakları sınıflandırmada farklı yöntemler kullanmak mümkündür. Bu yöntemlerden birincisi, enerjiyi doğada bulunma şekline göre birincil ve ikincil enerji kaynakları olarak sınıflandırmaktır. Bu sınıflandırmaya göre; doğada doğrudan bulunan petrol, kömür ve doğalgaz gibi enerji kaynakları birincil ve doğada doğrudan bulunmayan, bazı işlemler sonucu elde edilen ve genelde enerjinin kullanılabilir bir halde taşınmasını sağlayan elektrik, havagazı, kok, benzin ve mazot gibi kaynaklar ise ikincil enerji kaynakları olarak adlandırılmaktadır [10]. Enerji kaynaklarının sınıflandırılmasındaki ikinci yöntem ise kaynakların yenilenebilir özelliklerine göre. Kömür, petrol ve doğalgaz gibi fosil yakıtlar ve nükleer yakıtlar yeraltında sınırlı miktarlarda bulunmalarından ve kısa süre içinde yeniden üretilemeyip yerleri doldurulamaz olduklarından dolayı "yenilenemez enerji kaynakları" olarak adlandırılmaktadır [11]. Yenilenebilir enerji kaynakları, "doğanın kendi döngüsü içinde, bir sonraki gün aynen mevcut olabilen enerji kaynakları" olarak tanımlanmak ve günümüzün gözde enerji kaynaklarından [5].

Alışlagelmiş enerji kaynaklarına kıyasla dünyada var olan enerji kaynakları ve potansiyelleri incelendiğinde yenilenebilir enerji kaynaklarının çok büyük bir potansiyele sahip olduğu görülmektedir. Güneş, rüzgâr, jeotermal, hidroelektrik ve biyokütle gibi yenilenebilir enerji kaynağı olarak adlandırılan enerji kaynakları üzerinde çalışmalar ve araştırmalar yaparak, uygulamalar gerçekleştirerek bu kaynaklardan maksimum verimde yararlanma yoluna gitmek gerekmektedir [12].

## GÜVENLİ BİR GELECEK İÇİN YENİLENEBİLİR ENERJİ

Bu amaçla çalışmada; ülkemiz enerji kaynaklarının mevcut durumuna değinilmiş ve yenilenebilir enerjinin önemi vurgulanmaya çalışılmıştır.

### 2. BİRİNCİL ENERJİ KAYNAKLARI VE TÜRKİYE

Ülkemizde nüfusun artması ve ekonomisinin büyümesine paralel olarak enerji kaynakları tüketimi günden güne artmaktadır. 2006 yılında 40.564,8 MW olan elektrik enerjisi kurulu gücümüz 2012 yılında 57.059,4 MW, 2013 yılında 64.007,5 MW'a ve 2014 yılında 69.519,8 MW'a ulaşmıştır. 2015 yılında ise; 42.151,8 MW'ı termik, 25.867,8 MW'ı hidrolik, 4.503,2 MW'ı rüzgâr ve 623,9 MW'ı jeotermal olmak üzere 2006 yılına göre %55,5 artarak 73.146,7 MW'a yükselmiştir. 31 Ağustos 2018 sonu itibariyle elektrik enerjisi kurulu gücümüz 87.736,8 MW'a ulaşırken yüzde dağılım ise; %31,9'u hidrolik enerji, %25,6'sı doğalgaz, %21,5'i kömür, %7,9'u rüzgâr, %5,7'si güneş, %1,4'ü jeotermal ve %5,9'u ise diğer kaynaklar şeklindedir [13]. Tablo 1'de Türkiye'deki birincil enerji kaynaklarına göre kurulu gücün 31 Ağustos 2018 sonu itibariyle dağılımı görülmektedir.

**Tablo 1: Birincil enerji kaynaklarına göre Türkiye kurulu gücünün 31 Ağustos 2018 sonu itibariyle dağılımı [13]**

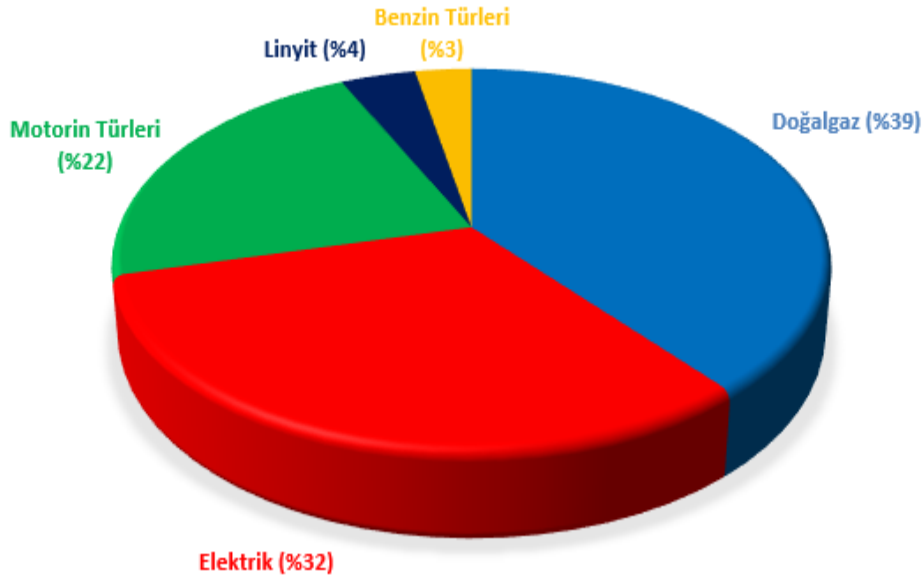
YAKIT CİNSLERİ	31 AĞUSTOS 2018 SONU İTİBARIYLA		
	KURULU GÜÇ (MW)	KATKI (%)	SANTRAL SAYISI (ADET)
FUEL OİL+NAFTA+MOTORİN	294,0	0,3	11
YERLİ KÖMÜR (TAŞ KÖMÜRÜ+LİNYİT+ASFALTİT)	10.203,5	11,6	31
İTHAL KÖMÜR	8.793,9	10,0	11
DOĞALGAZ+LNG	22.688,3	25,9	253
YENİLEN.+ATIK+ATIKISI+PIROLİTİK YAĞ	622,5	0,7	99
ÇOK YAKITLILAR KATI+SIVI	697,1	0,8	22
ÇOK YAKITLILAR SIVI+DOĞALGAZ	3.361,2	3,8	47
JEOTERMAL	1.163,6	1,3	41
HİDROLİK BARAJLI	20.503,5	23,4	117
HİDROLİK AKARSU	7.602,7	8,7	510
RÜZGÂR	6.685,1	7,6	167
GÜNEŞ	31,9	0,0	4
TERMİK (LİSANSSIZ)	263,8	0,3	90
RÜZGÂR (LİSANSSIZ)	57,3	0,1	68
HİDROLİK (LİSANSSIZ)	7,4	0,0	10
GÜNEŞ (LİSANSSIZ)	4.761,0	5,4	5.503
<b>TOPLAM</b>	<b>87.736,8</b>	<b>100,0</b>	<b>6.984</b>

Ülkemizin birincil enerji tüketimi 2013 yılında 120,29 Mtep (1tep=1ton eşdeğer petrol) olarak gerçekleşmiştir. Birincil enerji talebi içerisinde %30,1 doğalgazın, %29,1 kömürün, %29,3 petrolün, %4,2 hidrolik enerjinin ve diğer yenilenebilir enerji kaynaklarının payı %7,3 olmuştur. Görülüyor ki, birincil enerji tüketimimizin %88,5'ini fosil yakıtlar oluşturmaktadır. Ülkemizde 2003 yılında 141.151 GWh olan elektrik enerjisi tüketimimiz 2015 yılı sonunda 12 yılda %53,119 artarak 265.724 GWh'a ulaşmıştır. 2018 yılında ise bir önceki yıla göre %2,2 artarak 303,3 GWh'a ulaşmıştır [14].

2019 Temmuz ayı sonu itibariyle kaynaklara göre enerji tüketim yüzdeleri aşağıdaki şekilde verilmektedir. Tüketim içerisinde en çok paya %39 ile doğalgaz sahiptir. Bunu %32 ile elektrik ve

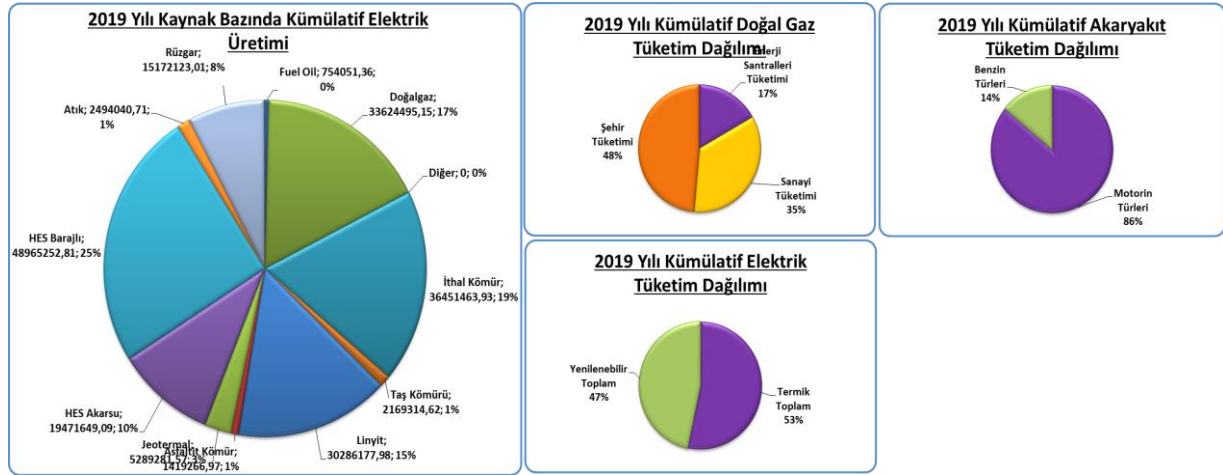
## GÜVENLİ BİR GELECEK İÇİN YENİLENEBİLİR ENERJİ

%22 ile motorin tüketimleri izlemektedir. 2019 Haziran ayına göre doğal gaz tüketim oranı %25,7 artmış, elektrik tüketim oranı ise %18,9 artmıştır [15].



Şekil 1: 2019 Temmuz ayı enerji tüketim oranı (ktoe, %)

Elektrik üretimimizin, %37,3'ü kömürden, %29,8'i doğalgazdan, %19,8'i hidrolik enerjiden, %6,6'sı rüzgârdan, %2,6'sı güneşten, %2,5'i jeotermal enerjiden, ve %1,4'ü diğer kaynaklardan 2018 yılında elde edilmiştir. Türkiye elektrik üretimi bir önceki yıla göre %2,2 oranında artarak 303,9 GWh olarak gerçekleşmiştir [14].



Şekil 2: 2019 yılı kaynak bazında kümülatif elektrik, doğalgaz ve akaryakıt tüketimi ve elektrik üretimi dağılımı

### 3. YENİLENEBİLİR ENERJİ VE TÜRKİYE

Yenilenebilir enerji kaynakları, doğal çevrede sürekli tekrarlanan enerji akımlarının nicelik ve nitelik özelliklerini bozmayacak şekilde kullanımı veya doğanın kendi evrimi içinde, bir sonraki gün aynen mevcut olabilen enerji kaynağı olarak ifade edilebilir [16]. Ülkemiz yenilenebilir enerji kaynaklarının çeşitliliği ve potansiyeli bakımından dünya ülkelerinin çoğundan daha zengin durumdadır. Bulunduğu coğrafik konum nedeniyle, güneş enerjisi ve rüzgâr enerjisi elde etmede avantajlı olup, hidroelektrik enerji potansiyeli açısından dünyanın sayılı ülkeleri arasında yer almaktadır. Birçok ülkede bulunmayan jeotermal enerjide dünya potansiyelinin %10'ununa yakın bir

## GÜVENLİ BİR GELECEK İÇİN YENİLENEBİLİR ENERJİ

dilimine sahip olmakta ve özellikle bir tarım ülkesi olarak biyokütle konusunda hammadde açısından çoğu dünya ülkesinden daha şanslı durumdadır. Var olan bu yenilenebilir enerji kaynağı potansiyelimizin maksimum verimde ülkemiz ve dünya insanlığının kullanımına sunulması gerekmektedir. Hem enerji arz güvenliğine katkı sağlayacak hem de yeni istihdam alanlarının oluşumuna zemin hazırlaması açısından bu kaynaklardan azami ölçüde yararlanmak gerekmektedir. Artan enerji ihtiyacı, azalan enerji kaynakları ve sera etkisi gibi olumsuz faktörler, alternatif, temiz ve yenilenebilir enerji kaynaklarını bu yüzyılın olmazsa olmazları haline getirmiştir ve yenilenebilir enerji ile yapılacak her bir yatırım enerji sıkıntısı olmayan, temiz bir çevre ile kurulacak yarınlarımız için büyük önem arz etmektedir.

Türkiye’de yenilenebilir enerji kavramının gelişiminde; 2003 senesinde Enerji Piyasası Düzenleme Kurulu (EPDK)’nın kurulması, EPDK’nın 2004 yılında yenilenebilir enerji ile ilgili çalışma planını belirlemesi, bu süreçte Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı (ETKB) ile Devlet Planlama Teşkilatı (DPT)’nin da EPDK ile birlikteliğiyle Türkiye’nin yenilenebilir enerji kaynaklarının mevcut durumunun değerlendirilmesi bir başlangıç niteliğindedir. 2005 yılında yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımına dair çıkan kanun, 2006 yılında çevre yasası ve 2007 yılında enerji verimliliği ile ilgili ek maddelerle çevre bilincinin korunması ve bu alanda faaliyet gösterecek olan özel sektör destekleri ve teşvikleri artırılarak yenilenebilir enerji kaynakları ve bu kaynakların kullanımı resmi niteliğe kavuşmuştur. ETKB’nin yapmış olduğu çalışma sonucunda ülkemizin yenilenebilir enerji kaynakları potansiyeli Tablo 2’de verilmiştir.

**Tablo 2: Türkiye’nin Yenilenebilir Enerji Kaynakları Potansiyeli**

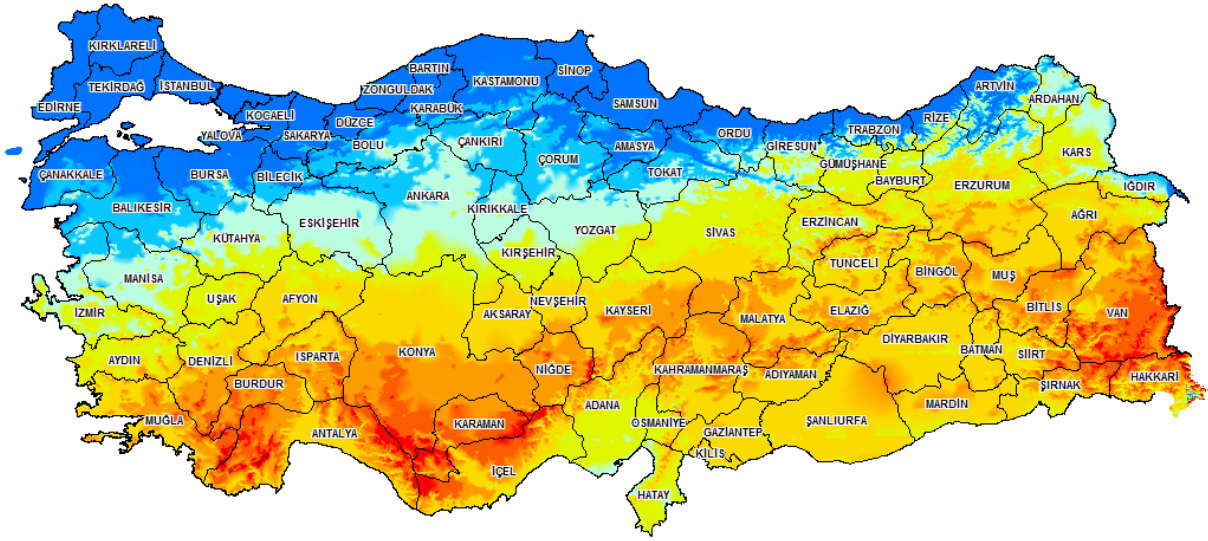
Kaynak	Kurulu Güç Potansiyeli
Hidrolik	47.497 MW/yıl 164.000 GWh/yıl
Rüzgâr	48.000 MW/yıl
Jeotermal	Elektrik 610 MW/yıl Isı 31.500 MW/yıl
Biyokütle	Elektrik 2,6 Mtep Isı 6 Mtep
Güneş	56.000 MW/yıl 380.000 GWh/yıl

2002 yılında 12.305 GW olan yenilenebilir enerji kaynakları kurulu gücümüz, 31 Ağustos 2018 itibariyle ülkemiz kurulu gücünün 41.076,3 MW ile %46,82’sini oluşturmaktadır [13].

### 3.1. Türkiye’de Güneş Enerjisi

Güneş dünyamızın en önemli enerji kaynağıdır. Isıtma ve elektrik elde etme gibi amaçlarla doğrudan yararlandığımız doğal enerji çeşitlerinden pek çoğunun kökeni güneş enerjisidir. Ülkemiz, bulunduğu coğrafi konum nedeniyle güneş enerjisi potansiyeli bakımından çok şanslıdır. Güneşten dünyaya saniyede yaklaşık olarak 170 GW enerji gelmektedir. Türkiye’nin yıllık enerji üretimi 8 Ağustos 2019 itibarıyla 90.448 MW olduğuna göre bir saniyede dünyaya gelen güneş enerjisi, Türkiye’nin enerji üretiminin 1,8795 katıdır. Ülkemiz, Enerji Bakanlığı tarafından hazırlanmış olan güneşlenme haritasına göre yıllık 380 GWh güneş enerjisi potansiyeline sahip olup, güneş enerjisi potansiyeli bakımından Avrupa’nın önde gelen ülkelerinden biridir. Türkiye’nin en fazla güneş enerjisi alan bölgesi Güney Doğu Anadolu Bölgesi olup, bunu Akdeniz Bölgesi izlemektedir [17]. Ülkemizin yıllık güneş ışınımı ise 1.527 kWh/m<sup>2</sup>yıl ve toplam yıllık güneşlenme süresi 2.741 saattir. Bu rakam günlük 4,18 kWh/m<sup>2</sup> güce, günde de yaklaşık 7,5 saat güneşlenme süresine karşılık gelmektedir [18].

## GÜVENLİ BİR GELECEK İÇİN YENİLENEBİLİR ENERJİ



Şekil 3: Türkiye güneş enerjisi potansiyeli atlası (GEP) [19]

EPDK tarafından 10-14 Haziran 2013 tarihleri arasında yaklaşık 9.000 MW'lık kurulu güce karşılık gelen 496 adet lisans başvurusu yapılmıştır [20]. Lisanssız elektrik üretim santrallerinin kurulmasıyla birlikte 2016 yılı Haziran ayı sonu itibariyle toplam kurulu gücü 505,9 MW olan güneş enerjisi santral sayısı 673 olarak görülmüştür [21]. 2018 yılında ülkemizdeki güneş enerjisi santral sayısı 4.981,2 MW'ı lisanssız olmak üzere 5.868 adete ulaşmıştır. Temiz bir enerji kaynağı olan güneş enerjisinin toplam elektrik üretimi içerisindeki payı da 7.477,3 GWh ile %2,5'a yükselmiştir. 2019 Mart ayı itibariyle Türkiye'deki lisanslı ve lisanssız güneş enerjisi santral sayısı ise 6184 adet ve toplam kurulu gücü 5316 MKW düzeyindedir. 2018 yılının tamamında güneş enerjisi santrallerinden üretilen elektrik miktarı ise yaklaşık 7836 GWh seviyesinde ve 2019 ilk üç ayındaki toplam üretimse 1803 GWh'dır [22].

### 3.2. Türkiye'de Hidroelektrik Enerji

Hidrolik enerji, yenilenebilir enerji kaynakları içerisinde en çok kullanılanıdır. Önemli miktarda su ve toprak kaynağına sahip olan ülkemizde bu kaynakların verimli şekilde kullanılması ve geliştirilmesi büyük miktarda işgücüne ve finansmana gereksinimi ortaya çıkarır. Su hayatımızın devamı açısından çok büyük öneme haiz olmasının yanı sıra, ülkenin sosyo-ekonomik ve politik yaşamı içinde çok önemli bir yeri vardır. Su kaynaklarının planlı kullanımı sadece ulusal ekonomiye değil ayrıca sosyo-kültürel yapıya da katkıda bulunmaktadır [23]. Ülkemizin brüt hidroelektrik enerji potansiyeli 433 GWh/yıl gibi yüksek değerdedir. Teknik yönden yararlanılabilecek kısım 216 GWh/yıl, teknik ve ekonomik yönden yararlanılabilecek kısmı ise 140 GWh/yıl oranındadır [24]. Türkiye teorik hidroelektrik potansiyeli dünya teorik potansiyelinin %1'ini, ekonomik potansiyeli ise Avrupa ekonomik potansiyelinin %16'sını oluşturuyor. 2018 yılı Haziran ayı itibariyle ülkemizin kurulu güçteki pay oranı %32'dir.

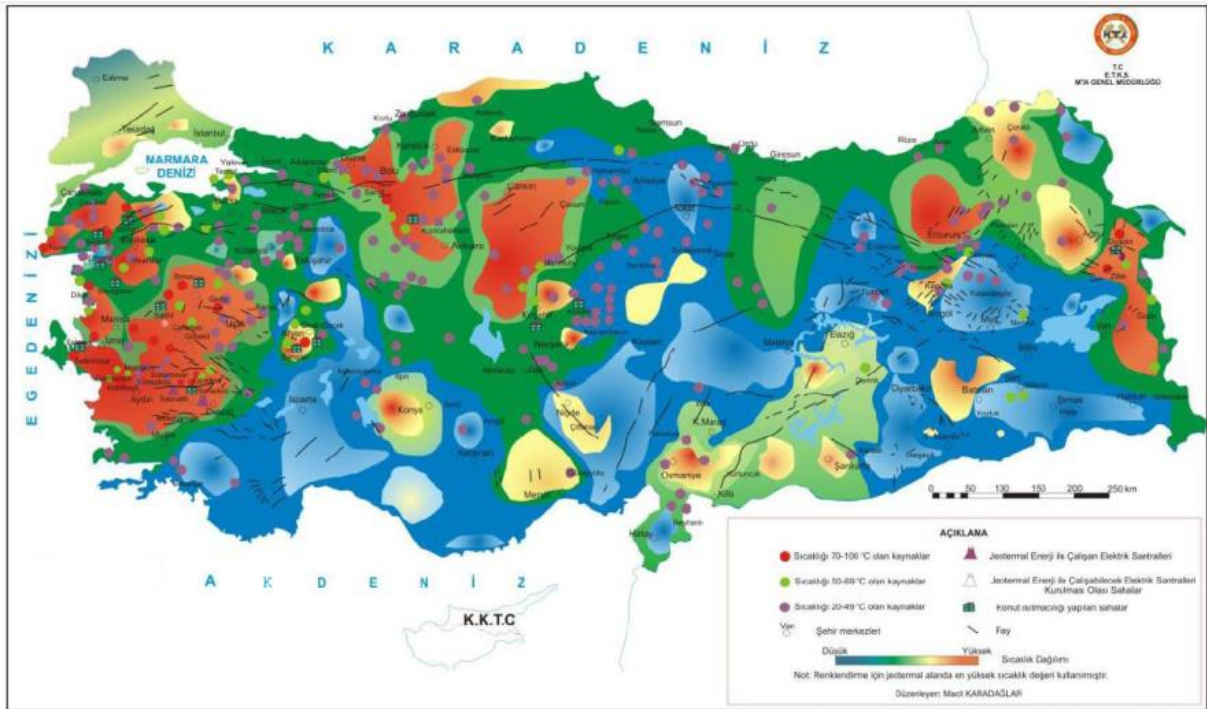
Ülkemiz, yenilenebilir enerjinin tüketime entegrasyonunda en fazla başarıyı hidroelektrik enerjisinde gerçekleştirmiştir. Türkiye'de 2002 yılında 12.241 MW olan hidrolik kurulu gücümüz, 2005 yılında 12.906 MW, 2010 yılında 15.831,2 MW'a çıkmış ve 2015 yılı sonunda ise bu değer 25.867,8 MW'a ulaşmıştır. 2016 yılı Haziran ayı sonu itibariyle Türkiye'de bulunan 572 hidroelektrik santralin toplam kurulu gücü 26.247 MW'dır [25]. Ülkemizde 2018 yılı 27.912 MW'lık kurulu güce sahip 636 adet hidroelektrik santral bulunuyor.

# GÜVENLİ BİR GELECEK İÇİN YENİLENEBİLİR ENERJİ

## 3.3. Türkiye’de Jeotermal Enerji

Yer kabuğunun çeşitli derinliklerinde birikmiş ve yeryüzündeki havzalardan beslenen sularla potansiyelini oluşturan, birikmiş ısının meydana getirdiği sıcaklıkları bölgesel olarak değişen ve bünyesinde pek çok erimiş mineral tuz bulunduran, sıcak su, buhar, gaz veya sıcak kuru kayalık içeren enerji jeotermal enerji olarak adlandırılır [26]. Türkiye jeotermal kaynak potansiyeli açısından Avrupa’da birinci dünyada yedinci durumdadır. Jeotermal enerji, sıcaklığına bağlı olarak, başta elektrik üretimi, ısıtma ve tedavi amaçlı olmak üzere endüstride çeşitli alanlarda kullanılmaktadır [27]. Ülkemiz tektonik ve volkanik özellikleri nedeniyle dünya jeotermal kuşağı üzerinde bulunmaktadır. Ege Bölgesi’nin tektonik çöküntü alanları, Kuzey Anadolu deprem kuşağı ve diğer volkanik yörelerimiz jeotermal kaynaklar ve akışkanlar bakımından başlıca potansiyel alanları teşkil etmektedir [28]. Türkiye’de sıcaklıkları 20-287°C arasında ~1500 adet termal ve mineral su kaynağı ve 198 jeotermal saha keşfedilmiştir [29]. Enerji Bakanlığı tarafından hazırlanmış Türkiye’nin jeotermal potansiyel haritasında (Şekil 4) elektrik enerjisi üretimine oldukça uygun jeotermal bölgelerin olduğu görülmektedir. Uygun bölgeler çoğunlukla Batı Anadolu’da yer almaktadır. Türkiye’nin jeotermal brüt teorik ısı potansiyeli 31.500 MW’dır [30].

Ülkemizin toplam kurulu güç jeotermal elektrik üretim potansiyeli 640 MW’tır. Jeotermal enerjinin yenilenebilir enerji kaynaklarımıza dâhil edilmesine yönelik sürdürülen çalışmalarla 2002 yılı sonu itibariyle sadece 17,5 MW olan jeotermal kurulu gücümüz, 2012 yılında işletme halinde 162,2 MW’a [31], 2014 yılı itibariyle 310,8 MW’a ulaşmıştır [32]. Jeotermal uygulamalar 2002 yılına göre 2012 yılında sera ısıtmada %466 artış ile 2.832 dönüme ve konut ısıtmada %198 artış ile 89.443 konuta ulaşmıştır. 2007 yılında yürürlüğe giren Jeotermal Kaynaklar ve Doğal Mineralli Sular Kanunu ile beraber özel sektör de bu çalışmalarda yer almaya başlamıştır. 2012 yılı sonu itibariyle 16 adedi elektrik üretimi ve 69 adedi ısıtma ve termal turizmeye uygun toplam 85 adet jeotermal saha yatırımcıya devredilmiştir [33]. Ülkemizin mevcut jeotermal kuyu ve kaynaklarımıza göre kesin ispatlanmış jeotermal enerji potansiyeli 2.490 MW termiktir [34]. 2008 yılında özel sektöründe jeotermal aramaya dahil olmasıyla yatırım kapasitesi artan jeotermal sahalardan üretilen ısı kapasitesi 2018 yılı Aralık sonu itibari ile 5.000 MW’ta ulaşmıştır [35].



Şekil 4: Türkiye’de jeotermal kaynakların dağılımını gösterir harita [31]

## GÜVENLİ BİR GELECEK İÇİN YENİLENEBİLİR ENERJİ

### 3.4. Türkiye’de Rüzgâr Enerjisi

Rüzgâr, güneş radyasyonunun yer yüzeyini farklı ısıtmasından kaynaklanır. Yer yüzeyinin farklı ısınması, havanın sıcaklığının, neminin ve basıncının farklı olmasına, bu farklılıklarda havanın hareketine neden olur [36]. Rüzgâr enerjisi uygulamalarının ilk yatırım maliyetinin yüksek, kapasite faktörlerinin düşük oluşu ve değişken enerji üretimi gibi dezavantajları yanında atmosferde bol ve serbest olarak bulunması, yenilenebilir ve temiz bir enerji kaynağı ve çevre dostu olması, tükenme ve zamanla fiyatının artma riskinin olmaması, bakım ve işletme maliyetinin düşük olması, istihdam yaratması, hammaddesinin yerli olması gibi üstünlükleri bulunmaktadır [37].

Türkiye Avrupa’da rüzgâr enerjisi potansiyeli bakımından zengin ülkelerden biridir. Ülkemizde kısa vadede değerlendirilebilecek yenilenebilir enerji kaynakları potansiyeli açısından hidroelektrikten sonra rüzgâr ilk sırada yer almaktadır. Üç tarafı denizlerle çevrili olan ve yaklaşık 3.500 km kıyı şeridi olan Türkiye’de özellikle Marmara kıyı şeridi ve Ege kıyı şeridi sürekli ve düzenli rüzgâr almaktadır. Türkiye rüzgâr kaynaklarının karakteristiklerini ve dağılımını belirlemek amacıyla hazırlanan Türkiye Rüzgâr Enerjisi Potansiyel Atlası (REPA)’nda, özellikle Ege ve Batı Karadeniz kıyıları ile Marmara Bölgesi ve Doğu Akdeniz kıyılarında rüzgâr enerjisi potansiyelinin yüksek olduğu ve bu bölgelerde yapılacak detaylı çalışmalar ile rüzgâr enerjisinden verimli olarak yararlanılabileceği belirtilmektedir [38]. Türkiye’de 1998 yılında başlayan şebekeye bağlı rüzgâr enerjisi ile elektrik üretimi 2015 sonu itibariyle 4.503 MW’a ve toplam kurulu güç içindeki payı da %6,156’ya ulaşmıştır [25].

Türkiye’de, 2002 yılında neredeyse yok sayılacak düzeyde (18,9 MW) olan rüzgâr enerjisi kurulu gücü, 2010 yılında 1.320,2 MW’a, 2011 yılında 1.728,7 MW’a ve 2012 yılında ise 2.260,6 MW’a ulaşmıştır. 2013 yılında işletmede olan rüzgâr enerji santralleriyle kurulu gücü 2.759,7 MW’a ve 2014 yılında 3.629,7 MW’a ve 2015 yılında ise 4.498,2 MW’a ulaşmıştır [39]. 2008-2018 yılları arası rüzgâr enerji kurulu gücünün yıllar içindeki artış dağılımı Şekil 5’de verilmiştir [40].

2018’de rüzgar enerjisi kurulu gücü 7 GW’ı, güneş enerjisi 5 GW’ı aşarken fosil yakıtlara dayalı kurulu güç ise ana olarak devreden çıkan 625,90 MW gücündeki doğal gaz santralinin etkisi ile 17,7 MW azaldı. TÜREB istatistik raporunda ülkemizin toplam rüzgâr kurulu gücü, 2018 sonu itibariyle 7369,35 MW olduğu belirtiliyor. Geçen yıla göre yüzde 7,24’lük artış sağlanırken, işletmedeki proje sayısının da 164’den 180’ye çıktığı görülüyor [40].



Şekil 5: Türkiye rüzgâr santrali kurulu gücünün yıllara göre değişimi [40]

### 3.5. Türkiye’de Biyokütle Enerjisi (Biyogaz, Biyoyakıt)

Biyokütle; sürdürülebilirlik, kolaylıkla bulunabilirlik ve çevre üzerinde istenmeyen etkiye sebep olmama gibi bazı önemli avantajlara sahip olan yenilenebilir bir enerji kaynağıdır. Biyokütle



## GÜVENLİ BİR GELECEK İÇİN YENİLENEBİLİR ENERJİ

enerjisi çevreyle dost sürdürülebilir enerji üretimini ve çevre yönetimini sağlayan, kalkınmayı hedefleyen özellikleriyle tüm dünyada geniş bir uygulama alanı bulmuştur. Bu sebeple dünyada ve Türkiye’de biyokütlenin enerji üretiminde değerlendirilmesi konusu önem kazanmıştır [41]. Türkiye’de mikroalglerle biyokütle üretimi başlamış durumdadır; ancak yeterli enerji üretimine odaklanmış yeterli sayıda çalışma bulunmamaktadır [42].

Türkiye’nin yıllık 117 milyon ton civarında biyokütle potansiyeli bulunmaktadır. Bu değer yıllık 32 Mtep’dir. Bu potansiyel içinde en büyük pay 14,9 Mtoe ile yıllık ürünlere, daha sonra sırasıyla 5,4 Mtoe ile orman atıklarına, 4,1 Mtoe ile çok yıllık bitkilere, 3 Mtoe ile ziraat endüstrisi atıklarına ait olup, geri kalan ise ağaç ürünleri atıkları, hayvan atıkları ve diğerinden oluşmaktadır. Bu enerji potansiyelinin biyokütle türlerine göre dağılımı Tablo 3’de verilmiştir [43].

**Tablo 3: Türkiye yıllık biyokütle enerji potansiyeli**

Biyokütle türü	Yıllık (milyon ton)	potansiyel Enerji (Mtoe) <sup>a</sup>	potansiyeli
Yıllık ürünler	55	14,9	
Çok yıllık bitkiler	16	4,1	
Orman atıklarına	18	5,4	
Ziraat endüstrisi atıkları	10	3,0	
Ağaç ürünleri atıkları	6	1,8	
Hayvan atıkları	7	1,5	
Diğer	5	1,3	
<b>Toplam</b>	<b>117</b>	<b>32,0</b>	

<sup>a</sup>Mtoe: milyon ton eşdeğer petrol

Biyokütle enerjisi Türkiye’de klasik yöntemle dayanılarak, daha çok ticari olmayan yakıt biçiminde kullanılmakta ve yerli enerji üretiminin dörtte birini karşılamaktadır [44]. ETKB, odun ile hayvan ve bitki atıklarını kullanan klasik biyokütle enerji üretiminin 2020 yılında 7.530 Btep olmasını planlamıştır [45]. Modern biyokütle enerjisi kullanımına geçilmesi ülke ekonomisi ve çevre kirliliği açısından önem taşımaktadır. Birçok ülke bugün kendi ekolojik koşullarına göre en uygun ve en ekonomik tarımsal ürünlerden alternatif enerji kaynağı sağlamaktadır. Türkiye de bu potansiyele ve ekolojik yapıya sahip ülkeler arasındadır. Ülkemizde çoğunlukla, ekonomik olmayan bir yöntem olan, biyokütlenin doğrudan yakılarak değerlendirilmesi yoluna gidilmektedir. Ancak, son yıllarda, biyokütlenin biyoyakıt elde edilmesinde de kullanımı geliştirilmeye başlanmıştır. Ülkemizin enerji bakımından dışa bağımlılığını azaltmak için, enerji ormancılığı ve enerji tarımına geçilmesi, bunlardan ve atıklardan biyoyakıt eldesinin geliştirilmesi, gübreler, atıklar ve çöplerden elde edilecek biyogaza gerekli önemin verilmesi gerekmektedir [46]. Biyoyakıtların içerisindeki karbon, bitkilerin havadaki karbondioksiti parçalaması sonucu elde edildiği için, biyoyakıtların yakılması, dünya atmosferinde net karbondioksit artışına neden olmaz. Bu nedenle, pek çok insan, atmosferdeki karbondioksit miktarının artışına engel olabilmek için, fosil yakıtlar yerine biyoyakıtların kullanılması gerektiği görüşünü savunmaktadırlar. Biyoyakıtlar, enerji dışında yapı malzemesi ve geri dönüşümlü kâğıt ve plastik üretiminde de kullanılır [47].

Dizel motorlarda yakıt olarak kullanılan ve yenilenebilir biyolojik maddelerden türetilen yakıtlar biyodizel olarak adlandırılır. Biyodizel gelecekte dizel yakıtın yerini alabilecek, yenilenebilir, toksin etkisi olmayan, doğada kolay bozunabilir bir yakıttır. Diğer yakıt türlerine göre; çevre dostu

## GÜVENLİ BİR GELECEK İÇİN YENİLENEBİLİR ENERJİ

olması, yenilenebilir hammaddelerden elde edilebilmesi, atık bitkisel ve hayvansal yağlardan üretilebilmesi, kanserojenik madde ve kükürt içermemesi, yüksek alevlenme noktası ile kolay depolanabilir, taşınabilir ve kullanılabilir olması gibi üstünlükleri sayılabilir. Bu üstünlüklere rağmen biyodizelin sakıncalı yönleri de vardır. Biyodizel yakıt soğuk hava şartlarından dizel yakıtına göre daha çabuk etkilenir. Bu durum biyodizelin soğuk iklim bölgelerinde kullanımını sınırlandırır. Bunu aşabilmek için B20 yakıtı kullanımı tercih edilmektedir. Azot oksit emisyonu dizel yakıtına göre biraz daha yüksektir. Ancak bu sorun yanma sıcaklığını azaltarak aşılabılır [48].

Biyodizel üretmek ve kullanmak için Türkiye yeterli ve uygun alt yapıya sahiptir. Elektrik İşleri Etüt İdaresi (EİEİ) ile Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı (TKİB)'nin yaptığı ortak çalışmanın sonucunda, Türkiye'nin, 1 milyon 900 bin hektarlık kullanılmayan ancak tarıma uygun arazisi olduğu belirlenmiştir. EPDK verilerine göre 2011 sonu itibarıyla kurulu gücü 22,34 MW olan 14 biyogaz tesisi, kurulu gücü 16,43 MW olan 5 biyokütle tesisi, kurulu gücü 120,02 MW olan 9 adet çöp gazı tesisi bulunmaktadır. 2012 yılı sonunda biyogaz tesislerinin sayısı 18'e çıkmıştır. Bunlara ilaveten 2013 yılında, EPDK tarafından toplam yaklaşık 23 MW'lık biyokütle üretim tesisine elektrik üretim lisansı verilmiştir [29]. Türkiye'nin biyokütle atık potansiyelinin yaklaşık 8,6 milyon ton eşdeğer petrol (MTEP) ve üretilebilecek biyogaz miktarının 1,5-2 MTEP olduğu tahmin edilmektedir. Türkiye Elektrik İletim A.Ş. (TEİAŞ) Mart 2019 Kurulu Güç Raporuna göre Türkiye'de bulunan 113 lisanslı, 34 lisanssız toplam 147 biyokütle enerji santralinin kurulu gücü 659 MW'dır [49]. Bu kaynaklardan 2018 yılında 3.216 GWh elektrik üretimi gerçekleştirilmiştir [50].

## 4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Enerjiden yararlanmak insanoğlunun en temel hak ve gereksinimidir. Bu nedenle, enerjinin tüm tüketicilere yeterli, kaliteli, sürekli düşük maliyette ve güvenilir bir şekilde sunulması gerekmektedir. Enerji üretiminde ağırlık; yerli, yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarına verilmelidir. Günümüzde enerjiyle ilişkilendirilebilecek sorunlar ve geleceğe yönelik beklentiler dikkate alındığında, yenilenebilir enerji kaynaklarının önemi bütün toplum kesimleri tarafından kabul görmektedir. Gelecekte yenilenebilir enerji kaynak kullanımının bir tercihten ziyade zorunluluk olabileceğini dikkate alarak, ülkemizin bir bütün halinde, bilimsel ve maddi imkânlarını verimli bir şekilde kullanması, hedefe yönelik olarak siyasi programlarını ve kendi ölçeklerinde yürütecekleri Ar-Ge faaliyetlerini yenilenebilir enerji teknolojilerinin geliştirilmesi ve ticarileşmesi sürecinde kullanması gerekmektedir. Böylelikle enerji Ar-Ge faaliyetlerine yönelik riskleri paylaşan ülkeler, enerji güvenliklerine katkının yanı sıra, birçok yönden ekonomik, sosyal vb. diğer alanlarda önemli kazançlar elde edebileceklerdir. Türkiye, Avrupa ülkeleri arasında en yüksek güneş, hidroelektrik, jeotermal ve rüzgâr enerji kaynağına sahip bir ülkedir. Ülkemizde kullanılabilir ve/veya ekonomik boyutları ile 124,5 TWh/yıl hidrolik, 1,8 Mtep/yıl jeotermal, 25 Mtep/yıl güneş, 50 TWh/yıl rüzgâr ve 32 Mtep/yıl biyokütle enerji potansiyeli bulunmaktadır. Bu nedenle Türkiye, yenilenebilir enerjiler üzerinde atılım yapan bir ülke olmak zorundadır [44]. Güneş enerjisi elektrik üretim kapasitesinin artırılması için kullanılabilen temiz, sonsuz denebilecek kadar bol, yaygın ve yenilenebilir bir enerji kaynağıdır. Gelişen teknoloji ve artan enerji açığı bütün ülkelerde olduğu gibi ülkemizde de yerli ve yenilenebilir enerji kaynaklarının payının artırılmasını ve yenilenebilir enerji teknolojileri ve Ar-Ge'sine ağırlık verilmesini gerekli hale getirmektedir. Güneş enerjisi açısından yüksek potansiyele sahip olan ülkemizde elektrik üretiminde güneş enerjisi teknolojilerinin kullanılması ciddi oranda istihdam oluşturulmasına ve yurt dışı pazarlara hızlı açılım sağlanması açısından büyük önem arz etmektedir. Jeotermal enerji diğer enerji kaynakları ile rekabet edebilecek düzeyde bir enerjidir. Jeotermal kaynaklar bazında dünyada ilk 7 ülke arasında bulunan ülkemizin sahip olduğu kaynakları doğru bir politikayla değerlendirmesi halinde kalkınması ve enerji konusunda bir atılım yapması kaçınılmazdır. Sağlıklı bir çevre ve sağlıklı bir toplum için temiz enerji kaynağı olarak jeotermal enerjiden tüm boyutlarıyla yararlanmak ve akılcı planlama çalışmaları ile mevcut yapıyı güçlendirmek tüm planlamacı meslek disiplinlerinin öncelikli gündemi olmalıdır [51]. Rüzgâr enerjisi yatırımın geri ödeme süresi ölçütü ile değerlendirildiğinde, hidroelektrik enerji de dâhil diğer yenilenebilir enerji kaynaklarına göre avantajlı olarak öne çıkmaktadır. Yine diğer yenilenebilir enerji kaynakları ile kıyaslandığında, maliyet ve uygulama avantajları nedeniyle de rüzgâr enerjisinin kullanımı hızla yaygınlaşmakta ve teknolojisi hızla gelişmektedir. Bu nedenle, rüzgâr enerjisi sektörü 74,2 milyar

## GÜVENLİ BİR GELECEK İÇİN YENİLENEBİLİR ENERJİ

dolarlık pazar payıyla dünya enerji piyasasının önemli bir oyuncusu konumuna gelmiştir. 2023 yılı için elektrik üretiminde rüzgâr enerjisi payının 20 GW olması hedeflendiği göz önüne alındığında; ülkemizin potansiyelini en verimli düzeyde kullanılmasını sağlaması yanında dışa bağımlılığı artırmayacak büyük sistemler kurulması ve buna uygun teknolojilerin geliştirilmesi için gerekmektedir. Biyokütle yenilenebilir enerji çeşitleri arasında çok fazla potansiyele sahip olması nedeniyle elektrik elde etmek için en başta kullanılması gereken enerji kaynaklarından biridir. Yenilenebilir enerji kaynaklarından üretilen çevreci yakıtlar incelendiğinde bitkisel kaynaklı yağların, bunların üretilmesinde büyük pay sahibi olduğu görülmektedir. Bitkisel yağların üretilmesinin yanında bunların yüksek oranda yağ içeren atıklardan geri kazanımı da gereklidir. Çünkü geri kazanılan atıklardan elde edilen yakıtlar hem çevrenin korunmasını hem de bu atıkların ekonomiye kazandırılarak dışa bağımlılığın azaltılmasını sağlar. Bu noktada biyodizel üretimi petrol üretimi yetersiz fakat bitkisel yağların üretimi konusunda zengin olan ülkemizde büyük bir öneme sahiptir. Ülkemizin enerji bakımından dışa bağımlılığını azaltmak için, enerji ormancılığı ve enerji tarımına geçilmesi, bunlardan ve atıklardan biyoyakıt eldesinin geliştirilmesi, gübreler, atıklar ve çöplerden elde edilecek biyogaza gerekli önemin verilmesi gerekmektedir [52]. Türkiye'nin artan enerji talebini karşılamak için; doğal kaynakların akılcı bir biçimde değerlendirilmesi ve kullanılması, yeni teknolojilere önem verilmesi, enerji üretiminin çeşitlendirilmesi, mevcut teknolojilerin verimliliğinin artırılması gerekmektedir. Ayrıca, yenilenebilir enerji kaynaklarının doğru ve verimli değerlendirilmesi, rasyonel enerji politika ve stratejilerin uygulanması, enerji arz güvenliğinin sağlanması, toplumda enerji verimliliği bilincinin geliştirilmesi de enerjide öncelikli konular arasında yer almaktadır. Enerji üretirken çevreyi kirletmek, ardından temizlemek ve arıtmak yerine çevreyi kirletmeyen enerji üretim sistemlerini ve kaynaklarını geliştirmek, üretilen enerjinin bir kısmının da arıtma için kullanılması yerine, bu enerjinin temiz üretim sistemlerinin geliştirilmesi için harcanması muhtemelen daha akılcı olacaktır [5]. Anlaşıyor ki, enerji sistemlerinin sürdürülebilir, enerji kaynaklarının yenilenebilir olması gerekmektedir.

**Sonuç olarak;** fosil esaslı yakıt kaynaklarının sınırlı olması ve çevreye verdikleri zararlar alternatif enerji kaynaklarını gündeme getirmekte ve yenilenebilir enerji kaynakları olarak bilinen güneş, hidroelektrik, rüzgâr, jeotermal ve biyokütle enerjisi gibi kaynaklarımızın potansiyelinden **güvenli bir gelecek için** gün geçirmeden maksimum oranda yararlanmamız gerekmektedir. Bu bir tercih değil, zorunluluktur.

## 5. KAYNAKÇA

[1] Yıldız, M. (2006). Dünyada ve Türkiye’de Alternatif ve Fosil Enerji Kaynaklarının Geleceğe Yönelik Etüdü, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 100s, Trabzon.

[2] Akkuş, M.S. (2010). Türkiye’nin Enerji Kaynakları ve Alternatif Bir Kaynak Olarak Rüzgâr ve Güneş Enerjisinin Değerlendirilmesi, Selçuk Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Konya.

[3] Şen, Z. (2002). Enerji Kullanımının Tarihçesi, Su Vakfı Yayınları, İstanbul.

[4] UNITED NATIONS INDUSTRIAL DEVELOPMENT ORGANIZATION (UNIDO), 2009. “Energy, Development and Security Report”, [https://www.unido.org/fileadmin/user\\_media/Publications/documents/energy\\_development\\_and\\_security.pdf](https://www.unido.org/fileadmin/user_media/Publications/documents/energy_development_and_security.pdf) (01.12.2014).

[5] Özcan, İ. (2011). Isparta İlinde Rüzgâr Enerjisi Potansiyelinin Belirlenmesi ve Bir Rüzgâr Santrali Tasarımı, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 59s, Isparta.

[6] TEİAŞ (2013). Enerji kaynaklarına göre elektrik enerjisi üretimi ve payları, <http://www.google.com.tr/url?sa=t&rct=j&q=&src=s&source=web&cd=5&cad=rja>, (Erişim Tarihi: 08.12.2014).

## GÜVENLİ BİR GELECEK İÇİN YENİLENEBİLİR ENERJİ

- [7] Gözler, M.Z. (2016). Kalkınmakta olan Türkiye, <http://www.21yyte.org/tr/arastirma/enerji-ve-enerji-guvenligi-arastirmalari-merkezi/2016/10/04/8507/kalkinmakta-olan-turkiye>, (Erişim Tarihi: 15.10.2016).
- [8] EİGM (2019a). <https://www.enerji.gov.tr/tr-TR/Sayfalar/Elektrik> (Erişim Tarihi: 01.09.2019).
- [9] Pamir, N. (2005). Enerji Politikaları ve Küresel Gelişmeler, ASAM, [http://www.emo.org.tr/ekler/c6744c9d42ec2cb\\_ek.pdf](http://www.emo.org.tr/ekler/c6744c9d42ec2cb_ek.pdf), (Erişim Tarihi: 24.11.2014).
- [10] Başol, K. (1994). Doğal Kaynaklar Ekonomisi, Anadolu Basımevi, İzmir.
- [11] Armstrong, A.J., Harmin, J. (2013). What are Renewable Resources?, The Renewable Energy Policy Manual, Organisation of America States, <http://www.oas.org/dsd/publications/Unit/oea79e/-ch05.htm>, (Erişim Tarihi: 18.10.2016).
- [12] Karadağ, H.İ. (2009). Yenilenebilir Enerji Kaynakları Arasında Rüzgâr Enerjisinin Önemi ve Rüzgâr Türbini Tasarımı, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 142s, İstanbul.
- [13] EİGM (2019b). <https://www.enerjiportali.com/31-agustos-tarihi-itibariyle-kurulgucumuz-88-000-mw-a-yaklasti/> (Erişim Tarihi: 02.09.2019).
- [14] EİGM (2019c). <https://www.enerji.gov.tr/tr-TR/Sayfalar/Elektrik> (Erişim Tarihi: 02.09.2019).
- [15] EİGM (2019d). <https://www.enerji.gov.tr/File/?path=ROOT/1/Documents/E%C4%B0GM%20Periyodik%20Rapor/2019%20Temmuz%20Ay%C4%B1%20Enerji%20Raporu.pdf> (Erişim Tarihi: 02.09.2019).
- [16] Üstün, A.K., Apaydın, M., Başaran, Filik Ü., Kurban, M. (2009). Kyoto Protokolü Kapsamında Türkiye'nin Yenilenebilir Enerji Politikalarına Genel Bir Bakış, V. Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu, 23-28s, 19-21 Haziran, Diyarbakır.
- [17] Varınca, K.B., Gönüllü, M.T. (2006). Türkiye'de Güneş Enerjisi Potansiyeli ve Bu potansiyelin Kullanım Derecesi, Yöntemi ve Yaygınlığı Üzerine Bir Araştırma, I. Ulusal Güneş ve Hidrojen Enerjisi Kongresi, 270-275s, 23-24 Haziran, Eskişehir.
- [18] EİGM (2019e). <https://www.enerji.gov.tr/tr-TR/Sayfalar/Gunes> (Erişim Tarihi: 02.09.2019).
- [19] YEGM (2019). <http://www.yegm.gov.tr/MyCalculator/> (Erişim Tarihi: 02.09.2019).
- [20] EPDK (2013). 2013 Yılı Faaliyet Raporu, [http://www.epdk.org.tr/documents/strateji-rapor-ya-yin/yillik-faaliyet-raporlari/EPKD\\_2013\\_Faaliyet\\_Raporu.pdf](http://www.epdk.org.tr/documents/strateji-rapor-ya-yin/yillik-faaliyet-raporlari/EPKD_2013_Faaliyet_Raporu.pdf), (Erişim Tarihi: 05 Ekim 2016).
- [21] ETKB (2016a). <http://www.enerji.gov.tr/tr-TR/Sayfalar/Gunes>, (Erişim Tarihi: 19.09.2016).
- [22] EİGM 2019f. <http://www.yegm.gov.tr/anasayfa.aspx>, (Erişim Tarihi: 02.09.2019).
- [23] Görez, T., Alkan, A. (2005). Türkiye'nin Yenilenebilir Enerji Kaynakları ve Hidroelektrik Enerji Potansiyeli, III. Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu, [http://www.emo.org.tr/ekler/7267-ca39f652c0d\\_ek.pdf](http://www.emo.org.tr/ekler/7267-ca39f652c0d_ek.pdf), (Erişim Tarihi: 19.09.2016).
- [24] YEGM (2014). [http://www.eie.gov.tr/yenile\\_nebilir/h\\_turkiye\\_potansiyel.aspx](http://www.eie.gov.tr/yenile_nebilir/h_turkiye_potansiyel.aspx), (Erişim Tarihi: 01.12.2015).
- [25] ETKB (2016b). 2016 yılı bütçe sunumu, <http://www.enerji.gov.tr/File/?path=ROOT-%2F1%2FDocuments%2FB%C3%BCt%20C3%A7e+Konu%C5%9Fmas%C4%B1%2FETKB+2016+Y%C4%B1%20C4%B1+B%C3%BCt%20C3%A7e+Sunu%C5%9F+Metni.pdf>, (Erişim Tarihi: 19.09.2016).

## GÜVENLİ BİR GELECEK İÇİN YENİLENEBİLİR ENERJİ

[26] Arslan, E. (2006). Jeotermal Enerjiden Yararlanılarak Kuyu İçi Eşanjörü Yardımıyla Konut Isıtılması ve Sıcak Su İhtiyacının Karşılınması, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, s149, Denizli.

[27] Nakoman, M.E. (2009). Kentimizin Ulusal ve Yenilenebilen Enerji Kaynaklarından Yararlanma Olanakları ve Geleceği, TMMOB İzmir Kent Sempozyumu, 205-214s, 8-10 Ocak, İzmir.

[28] Ülker, İ. (1994). Sağlık Turizmi: kaynaklar planlama, tanıtım, T.C. Turizm Bakanlığı Yayınları, 342s, Ankara.

[29] MMO (2014). Enerji Ekipmanları Yerli Üretimi Durum Değerlendirmesi ve Öneriler, TMMOB Makine Mühendisleri Odası, MRK Baskı, 298s, Ankara.

[30] Mertoğlu, O., Şimşek, Ş., Dağıstan, H., Bakır, N., Doğdu, N. (2010). Geothermal Country Update Report of Turkey (2005-2010), Proceedings World Geothermal Congress, 1-9s, 25-29 April, Indonesia.

[31] Parlaktuna, M., Mertoğlu, O., Şimşek, Ş., Paksoy, H., Başarır, N. (2013). Geothermal Country Update Report of Turkey (2010-2013), European Geothermal Congress, 1-9p, 3-7 June, Italy.

[32] Ferdal Karakaş, E. (2014). EPDK, [www.odtumd.org.tr](http://www.odtumd.org.tr), (Erişim Tarihi: 09.12.2015).

[33] ETKB (2013). 2014 yılı bütçe sunumu, <http://www.enerji.gov.tr/File/?path=ROOT%2F1%2F-Documents%2FSayfalar%2F2014+Y%C4%B1+C4%B1+B%C3%BCt%C3%A7esinin+TBMM+Genel+Kuruluna+Sunumu.pdf>, (Erişim Tarihi: 09.09.2016).

[34] Mertoğlu, O. (2000). Türkiye'deki Jeotermal Enerji Uygulamalarının Çok Yönlü Önemi ve Dünyadaki Yeri, Mühendis ve Makina, 41(485): 27-31.

[35] <https://www.enerji.gov.tr/tr-TR/Sayfalar/Jeotermal> (Erişim Tarihi: 02.09.2019).

[36] Kincay, O., Utlü, Z., Ağustos, H., Akbulut, U., Açıkgöz, Ö. (2009). Yenilenebilir Enerji Kaynaklarında Birleşme Eğilimi, Sigma Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi, 27: 60-82.

[37] EMO (2016). [http://www.emo.org.tr/ekler/a1f30f5673e3bc3\\_ek.pdf](http://www.emo.org.tr/ekler/a1f30f5673e3bc3_ek.pdf), (Erişim Tarihi: 19.09.2016).

[38] DMİ (2014). Türkiye Rüzgâr Atlası, <http://www.dmi.gov.tr/FILES/genel/sss/ruzgaratlası.pdf>, (Erişim Tarihi: 08.12.2015).

[39] Türkyılmaz, O. (2016). Türkiye Enerji Görünümü, <http://www.inovasyon.org/pdf/O.T%C3%-BCrky%C4%B1lmaz.T%C3%BCrkiye'nin.Enerji.G%C3%B6r%C3%BCn%C3%BCm%C3%BC Tem.2016.pdf>, (Erişim Tarihi: 09.10.2016).

[40] Ataseven, M.S. (2019). Rüzgar Enerjisinde 2018 İstatistikleri Yayımlandı, <http://www.enerji-dunyasi.com/edergi/6/148/files/assets/common/downloads/publication.pdf>, Enerji ve Çevre Dünyası Dergisi, 20:148, 1-44.

[41] Kapluhan, E. (2014). Enerji Coğrafyası Açısından Bir İnceleme: Biyokütle Enerjisinin Dünyadaki ve Türkiye'deki Kullanım Durumu, Uluslararası Sosyal Araştırmalar Dergisi, 7(31): 97-125.

[42] Say, A.N., Keriş, Ü.D., Şen, Ü., Gürol, M.D. (2010). Mikroalglerden Biyokütle Enerjisi Üretimi ve Türkiye, VIII. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu UTES'10, 263-271s, 1-5 Aralık 2010, Bursa, Türkiye.

[43] Demirbaş, A. (2008). Importance of biomass energy sources for Turkey, Energy Policy, 36: 834-842.

[44] Ültanır, M.Ö. (1998). 21. Yüzyıla Giderken Türkiye'nin Enerji Stratejisinin Değerlendirilmesi, TÜSİAD-Türk Sanayicileri ve İşadamları Derneği Yayınları, 316s, İstanbul.

[45] Atılğan, İ. (2000). An Outlook to Turkish Energy Potential, J. Fac. Eng. Arch. Gazi Univ., 15(1): 31-47.

## GÜVENLİ BİR GELECEK İÇİN YENİLENEBİLİR ENERJİ

[46] Türkoğlu, M. (2010). Gıda Sanayi Biyokütle Atıklarının Enerji Potansiyeli ve Geri Kazanımı, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 171s, Ankara.

[47] Karaosmanoğlu, F. (2002). Türkiye için Çevre Dostu-Yenilenebilir Bir Yakıt Adayı: Biyomotorin, Ekojenerasyon Dünyası-Kojenerasyon Dergisi, ICCI 2002 Özel sayısı, İstanbul, 10: 50-56.

[48] Altınsoy, A.S. (2007). Biyodizel Üretimi, Motorlarda Kullanımı ve Türkiye'deki Kaynakların İncelenmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 108s, İstanbul.

[49] Türkiye Elektrik İletim A.Ş. ( 2019). Kurulu Güç Raporu, Ankara.

[50] Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, (2019). Biyokütle <https://www.enerji.gov.tr/tr-TR/Sayfalar/Biyokutle> /Erişim: 21.02.2019.

[51] Külekçi, Ö.C. (2009). Yenilenebilir Enerji Kaynakları Arasında Jeotermal Enerjinin Yeri ve Türkiye Açısından Önemi, Ankara Üniversitesi, Çevre Bilimleri Dergisi, 1(2): 083-091.

[52] Topal, M., Arslan, B.I. (2008). Biyokütle Enerjisi ve Türkiye, VII. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, UTES'2008, 241-248s, 17-19 Aralık, İstanbul.

# STİREN MOLEKÜLÜNÜN KURAMSAL KİMYASAL AKTİVİTE VE DNA/ECT YÖNTEMİ İLE YÜK TRANSFERİ TAYİNİ

Zeynep Demircioğlu<sup>1\*</sup>, Cem Cüneyt Ersanlı<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Sinop Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü

zdemircioglu@sinop.edu.tr

\* Sorumlu Yazar

## 1. GİRİŞ

Stiren molekülü sentetik polimer teknolojisinde ve kuramsal hesaplamalarda oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Stiren doğada *Liquidambar* doğu biliminde ve *Xanthorrhoea* yağı olarak bilinmektedir. Endüstriyel kimyada oldukça önemli olan stiren (USA’ de yılda 4.01 milyon ton üretilmektedir) etil-benzenin hidrojen giderme yöntemiyle üretilmektedir. Stiren genellikle polistiren üretmek için kullanılmakta ve SBR sentetik kauçuğun, ABS terpolimer, stiren-bütadien ve stiren-akrilonitril kopolimerlerinin bir bileşeni olarak bilinmektedir. Stiren kristaline (C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>) ait X-ışını kırınımı çalışmaları Yasuda ve ark. [1] ve Bond ve Davies [2] tarafından farklı sıcaklıklarda çalışılmıştır. Bu çalışmada ise moleküler yapının en kararlı hali Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı (YFK) kullanılarak, Becke tipi 3 parametrelili Lee-Yang-Parr modeli B3LYP ve 6-311G(d,p) baz seti seçilerek elde edilerek optimize edilmiştir. Seçilen yöntemin ve baz setinin güvenilirliği X-ışını kırınımı sonucunda elde edilen geometrik parametreleri başarılı bir şekilde temsil etmesiyle doğrulanmıştır. Global kimyasal aktivite hesaplaması sonucunda HOMO ve LUMO öncü moleküler orbital enerjileri kullanılarak sertlik, yumuşaklık, elektrofilik indeks, kimyasal potansiyel ve maksimum yük transferi parametrelerine ulaşılarak kimyasal aktivite ve kinetik stabilite yakınlığı belirlenmiştir. Lokal kimyasal aktivite hesaplamaları ile optimize yapının elektrofilik ve nükleofilik doğası tartışılmıştır. Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritası ile molekülün elektronca zengin ve fakir bölgelerinin belirlenmesini ve kimyasal aktivite yakınlığını tespit edilmiştir. Mulliken popülasyon ve doğal popülasyon methodlarını kullanarak atomlara ait net yükler hesaplanmıştır. Fukui fonksiyon analizi ise nötr, anyon ve katyonik durumlara ait yükler hesaplanarak her bir atoma ait fonksiyonlar ile elektrofilik ve nükleofilik bölge tayini yapılmıştır. Böylece lokal kimyasal aktivite yöntemi ile ayrıntılı bir kimyasal aktif bölge belirlenmesi sağlanmıştır. Bunlara ek olarak doğal bağ orbital (NBO) hesaplaması ile hiperkonjugatif etkileşim enerjisi, atomlara ait doluluk oranları ve moleküler geçiş durumları belirlenmiş olmaktadır. Yük transferi ECT methodu ile de DNA bazları olan adenin, guanin, sitozin ve timinin çalışılan stiren molekülü ile yük geçiş durumları ve yapıların elektrofilik ve nükleofilik doğası tespit edilmiştir. Ayrıca ikinci dereceden lineer olmayan optik özellikler kutuplanabilirlik ve hiperkutuplanabilirlik parametreleri ile belirlenmiş optik materyal olma eğilimi incelenmiştir.

## 2. MATERYAL VE METHOD

### 2.1. Hesaplamalı Kimya Yöntemi

Hesaplamalı kimya yöntemleri son yıllarda moleküler ve kimyasal davranışların aydınlatılmasında oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Kuramsal hesaplamalar deneysel olarak elde edilemeyen kimyasal aktivite hesaplamalarında, yeni materyallerin sentezlenmesinde yol

# STİREN MOLEKÜLÜNÜN KURAMSAL KİMYASAL AKTİVİTE VE DNA/ECT YÖNTEMİ İLE YÜK TRANSFERİ TAYİNİ

gösterecek olan kimyasal aktif bölgelerin tayininde ve reaksiyon hızlarının belirlenmesinde oldukça başarılıdır. Hesaplamalı kimya yöntemlerinden en çok tercih edilen ve doğruluğu literatürde desteklenen Yoğunluk Fonksiyonel Kuramıdır (YFK). YFK organik ve metal organik yapıların enerji, dipol moment ve geometrik parametrelerinin belirlenmesinde kullanılır. YFK'na ait tüm hesaplamalarda Gaussian 09W [3] programı kullanılmıştır. Optimizasyon ile yapının en kararlı haline ve geometrik parametrelerine ulaşılır. Optimizasyon sonucunda elde edilen geometrik verilerin X-ışını kırınımı yöntemi sonucunda elde edilen verilerle uyumu kuramsal method ve seçtiğimiz yöntemin doğruluğunu belirler. Bu çalışmada seçilen YFK/B3LYP/6-311G(d,p) sonuçları X-ışınları kırınımı yöntemiyle elde edilen geometrik parametreleri başarılı bir şekilde temsil etmiştir. Optimize yapının enerjisinden elde edilen özellikler olan MEP, NBO, net yükler, Fukui fonksiyon analizi, öncü moleküler orbitaller gibi birçok veriye ulaşılabilir. Bunlara ilave olarak Hirshfeld yüzey analizi ile elde edilen  $d_{norm}$ ,  $d_i$  ve  $d_e$  yüzey haritalarının görsel olarak gösterimi, atomların % etkileşimleri ve 2-boyutlu parmak izi tayini *Crystal Explorer* 3.1 [4] programı kullanılarak elde edilmiştir.

## 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 3.1. Optimize Yapı

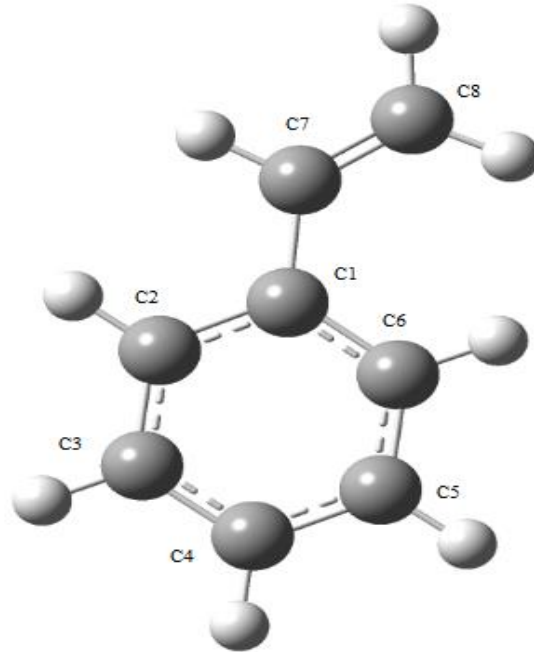
Stiren molekülüne ait kristalografik çalışmalar Yasuda ve ark. [1] ve Bond ve Davies [2] tarafından yapılmıştır. Çalışılan moleküle ait geometrik parametreler olan bağ uzunluğu, bağ açısı ve burulma açı verileri X-ışını kırınımı [1,2] ve YFK/B3LYP/6-311G(d,p) sonuçlarına göre karşılaştırmalı olarak Tablo 1'de verilmiştir. C7=C8 çift bağ uzunluğu deneysel olarak 1.3245(16) Å [1], kuramsal olarak ise 1.321 Å olarak gözlenmiştir. Benzen halkası (C1-C6) ve vinil grubu (H-C=CH<sub>2</sub>) arasındaki dihedral açı deneysel olarak 7.82(17)° [1], kuramsal olarak 8.678° olarak bulunmuştur.

**Tablo 1: Stiren molekülüne ait deneysel ve kuramsal geometrik parametre verileri**

Bağ uzunluğu (Å), bağ açısı (°) ve burulma açısı (°)	X-ışını kırınımı [1]	YFK/B3LYP/6-311G(d,p)
C1-C7	1.4737(14)	1.4806
C7-C8	1.3245(16)	1.321
C1-C6	1.3951(14)	1.394
C1-C2	1.4017(14)	1.3904
C2-C3	1.3878(14)	1.3851
C4-C5	1.3882(15)	1.3871
C5-C6	1.3901(14)	1.381
C1-C7-C8	126.79(10)	127.0461
C2-C1-C7	117.89(2)	118.9557
C7-C1-C6	122.54(10)	122.8261
C4-C5-C6	120.07(10)	120.3962
C2-C1-C7-C8	7.82(17)	163.1177
C6-C1-C7-C8	6.5(2)	-17.1609
C1-C6-C5-C4	-2.5(15)	0.302



# STİREN MOLEKÜLÜNÜN KURAMSAL KİMYASAL AKTİVİTE VE DNA/ECT YÖNTEMİ İLE YÜK TRANSFERİ TAYİNİ



Şekil 1: Stiren molekülünün optimize yapı görünümü

YFK sonuçlarının X-ışını kırınımı verilerini başarılı bir şekilde temsil ettiği görülmektedir. Geometrik parametrelerde gözlenen ufak farklılıklar kuramsal hesaplamaların moleküler yapıyı gaz fazında, yalıtılmış bir ortamda ve tüm etkileşimleri dikkate almadan hesaplamasından kaynaklanmaktadır. Stiren molekülüne ait optimize yapı görünümü Şekil 1’de verilmiştir.

## 3.2. Global Kimyasal Aktivite Hesaplaması: Sertlik ve Yumuşaklık Parametreleri

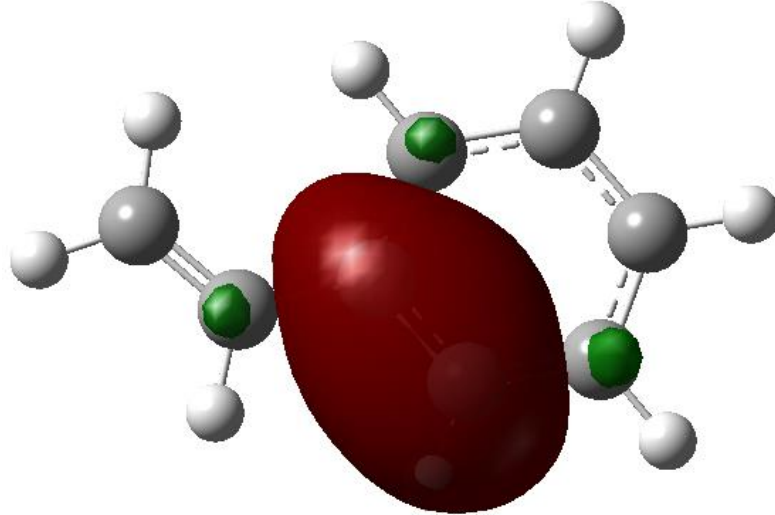
Atomlar moleküler sistemleri oluştururken bir araya gelirler ve atomik orbitallerin doğrusal bileşimiyle moleküler orbitaller meydana gelir. Öncü moleküler orbitaller ise en yüksek dolu moleküler orbital olan HOMO ve en düşük boş moleküler orbital olan LUMO ile tanımlanır. Bir molekülden elektron sökmek ya da eklemek için gerekli enerji miktarının belirlenmesi, molekülün ışığı soğurması ve moleküler reaktivitenin belirlenmesinde sınır orbitalleri önemli bir yere sahiptir.  $E_{HOMO}$  ve  $E_{LUMO}$  enerjileri arasındaki fark enerji aralığı  $\Delta E$  ile tanımlanır ve optimize yapının kararlılığını belirler.

Tablo 2: Stiren molekülüne ait global kimyasal aktivite parametreleri

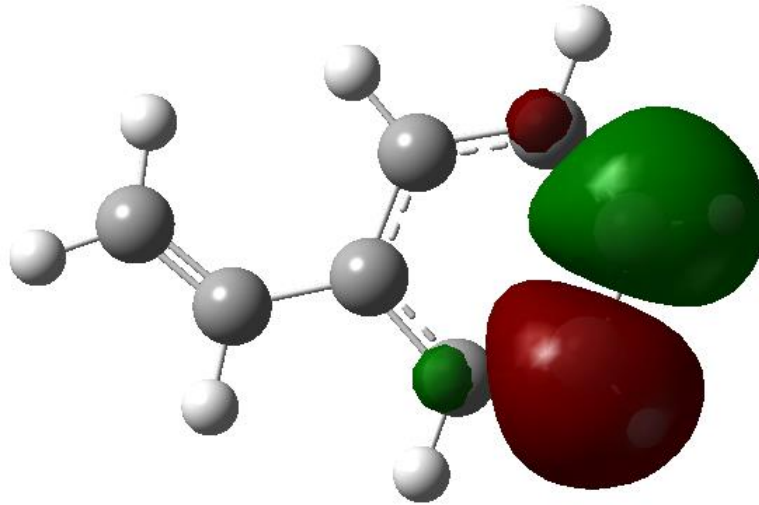
YFK/B3LYP/6-311G(d,p) sertlik ve yumuşaklık parametreleri	
$E_{HOMO}$	-6.644 eV
$E_{LUMO}$	-0.941 eV
İyonizasyon enerjisi ( $I$ )	6.644 eV
Elektron ilgisi ( $A$ )	0.941 eV
Enerji aralığı ( $\Delta E$ )	5.70 eV
Elektronegatiflik ( $\chi$ )	3.792 eV
Kimyasal potansiyel ( $\mu$ )	-3.792 eV
Kimyasal sertlik ( $\eta$ )	2.85 eV
Kimyasal yumuşaklık ( $s$ )	$0.175 (eV)^{-1}$
Elektrofilik indeks ( $w$ )	2.522 eV
Maksimum yük transfer ( $\Delta N_{max}$ )	0.665

## STİREN MOLEKÜLÜNÜN KURAMSAL KİMYASAL AKTİVİTE VE DNA/ECT YÖNTEMİ İLE YÜK TRANSFERİ TAYİNİ

Enerji aralığı ne kadar küçükse yapının yüksek kimyasal aktivite ve düşük kinetik stabilite ile kimyasal aktiviteye yatkın olduğunu belirler. Yapının yüksek enerji aralığına sahip olması ise yüksek sertlik ve düşük yumuşaklık parametresine sahip olduğunu ve oldukça yüksek kinetik stabilite ile oldukça kararlı olduğunu gösterir [5].



a) HOMO orbitali



b) LUMO orbitali

**Şekil 2: Optimize yapıya ait HOMO ve LUMO orbital görünümü**

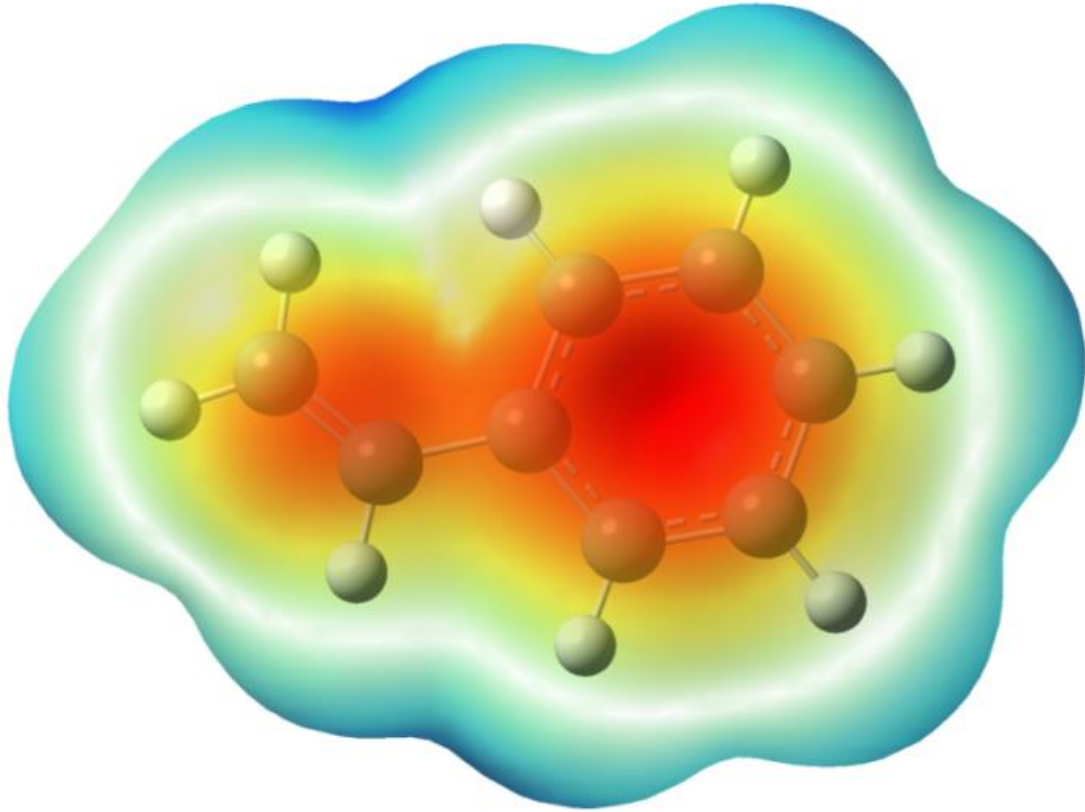
Molekülden bir elektronu uzaklaştırmak için gerekli olan minimum enerji olan iyonizasyon enerjisi  $I = -E_{\text{HOMO}}$  ve gaz fazında moleküle bir elektron eklendiğinde yükselen enerji miktarı olan elektron ilgisi ise  $A = -E_{\text{LUMO}}$  olarak tanımlanır. Molekül içerisindeki yük transferinin engellenmesinin bir ölçüsü olan sertlik değeri ise  $\eta = (I-A)/2$  ile verilir. Sertliğin tersi yumuşaklık parametresi ise  $s = 1/2\eta$  ile temsil edilmektedir. Kimyasal sertliği yüksek olan moleküllerin molekül içi yük transferi azdır veya hiç gerçekleşmemektedir. Sertlik ve yumuşaklık parametrelerine ek olarak moleküldeki bir atomun elektronları çekme gücünü ifade eden  $\chi = (I+A)/2$  ise Mulliken elektronegatiflik parametresi olarak tanımlanır. Bunlara ek olarak elektrofilik indeks  $w = \mu^2/2\eta$ , kimyasal potansiyel  $\mu = -(I+A)/2$  ve maksimum yük transfer parametresi ise  $\Delta N_{\text{max}} = (I+A)/2(I-A)$  ile hesaplanmıştır. Bu parametreler ile çalışılan yapıya ait global kimyasal aktivite parametreleri belirlenmiş olmaktadır. Stiren molekülüne ait HOMO, LUMO enerjisi ve enerji aralığı sırasıyla -6.644 eV, -0.941 eV ve 5.70 eV olarak

## STİREN MOLEKÜLÜNÜN KURAMSAL KİMYASAL AKTİVİTE VE DNA/ECT YÖNTEMİ İLE YÜK TRANSFERİ TAYİNİ

hesaplanmıştır. Yüksek enerji aralığı yapının oldukça yüksek sertlik 2.85 eV ve düşük yumuşaklık  $0.175 \text{ (eV)}^{-1}$  verilerine sahip olması ile düşük kimyasal aktivite ve yüksek kinetik stabilite ile oldukça kararlı olduğunu göstermektedir. Çalışılan moleküle ait diğer global kimyasal aktivite parametreleri Tablo 2’de verilmiştir. Optimize yapıya ait HOMO ve LUMO yüzey gösterimleri Şekil 2’de verilmiştir.

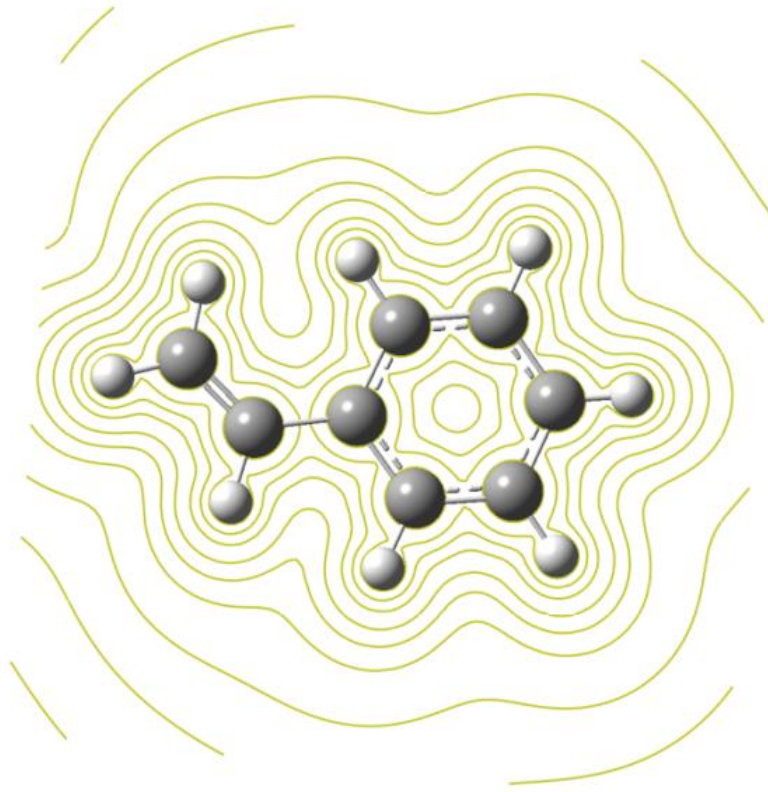
### 3.3. Lokal Kimyasal Aktivite Hesaplamaları: Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP)

Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) moleküler davranışların reaktifliği, yapı aktifliği ve hidrojen bağlarının açıklanmasında kullanılan bir yöntemdir. İncelenen yapıya ait elektrofilik ve nükleofilik bölge tayininde renk kodları kullanılmaktadır. Kırmızı bölgeler elektrofilik (elektron seven) yatkınlığın fazla olduğu (-) yüklü elektrostatik potansiyel bölgeleri gösterirken, molekülün tamamı üzerinden çekirdeğe göre elektron yoğunluğunun en fazla olduğu bölgedir.



a) MEP

# STİREN MOLEKÜLÜNÜN KURAMSAL KİMYASAL AKTİVİTE VE DNA/ECT YÖNTEMİ İLE YÜK TRANSFERİ TAYİNİ



b) MEP kontör

## Şekil 3: Optimize yapıya ait MEP ve MEP kontör görünümü

Mavi bölgeler ise nükleofilik (çekirdek seven) atağa yatkın, (+) yüklü elektrostatik potansiyel bölge ve düşük elektron yoğunluğuna sahip olduğunu göstermektedir. Negatif bölgeler hidrojen bağının varlığını ifade etmektedir. MEP haritalarının yorumlanması molekülün kimyasal bağlanmadaki aktif bölgelerin tayini ve yeni kimyasalların sentezi aşamasında anahtar rol oynamaktadır [6].

Optimize yapıya ait MEP görünümü Şekil 3a'da verilmiştir. Benzen ve vinil grubu üzerinde kırmızı ile temsil edilen elektrofilik bölge baskın iken hidrojen atomları üzerinde maviye kayma gözlenmiştir. MEP kontör görünümü ise Şekil 3b'de görülmektedir. MEP kontör yüzeyine ait potansiyel çizgileri (1000) yüzeyinde gösterilmiştir.

### 3.4. Lokal Kimyasal Aktivite Hesaplamaları: Net Yükler

Çalışılan moleküle ait net yükler Mulliken popülasyon ve doğal popülasyon yöntemleri kullanılarak hesaplanmıştır. Popülasyon analiz metotları sisteme ait elektron yoğunluğunun çekirdekler arasında paylaşımını ifade eder. Bu işlem her bir çekirdek üzerindeki atom yükünü hesaplamayı sağlar. Atomik yük için kuantum mekaniksel bir işlemci bulunmadığından yük dağılım işlemi keyfidir. Net yük analizi ile molekülün polarlığı, elektronik yapısı, atomik yapıların dipol momenti, atomlar üzerindeki yük dağılımı, moleküldeki yük transferini sağlayan donör ve akseptör çiftleri ve moleküler yapıların farklı özellikleri hakkında geniş bir veriye ulaşmamızı sağlamaktadır. Verilen bir atomda yerleşmiş tüm atomik orbitallerden gelen katkıların toplamı ilgili atomdaki elektron sayısını verir. Bu durumda, farklı atomlar üzerindeki baz fonksiyonlarını içeren bir katkının nasıl paylaşılacağını belirleyen bir yaklaşımın bulunması gerekmektedir. Mulliken popülasyon analizinde kullanılan ve bilinen en basit yol, katkıyı iki atom arasında eşit olarak paylaşmaktır. Toplam yükün iki atom arasında eşit paylaşımı düşüncesi bazı elementlerin daha elektronegatif

# STİREN MOLEKÜLÜNÜN KURAMSAL KİMYASAL AKTİVİTE VE DNA/ECT YÖNTEMİ İLE YÜK TRANSFERİ TAYİNİ

olmasını göz ardı etmektedir [7]. Eksikliklerine rağmen net yük analizi elektrofilik ve nükleofilik doğanın anlaşılması, elektron yoğunluk dağılımı ve kimyasal aktif bölgelerin tespitinde oldukça etkin bir yöntem olarak kullanılmaktadır. Stiren optimize yapının net yük hesaplaması sonucunda tüm karbon atomları üzerinde negatif yükler, tüm hidrojen atomları üzerinde ise pozitif yükler baskındır. Her iki yöntemde ait en negatif ve en pozitif bölgeler aynı fonksiyonel gruplar üzerinde yerleşmiştir (Tablo 3).

**Tablo 3: Optimize stiren yapısına ait net yük değerleri**

Atom	Mulliken popülasyon net yükleri (e)	Doğal popülasyon net yükleri (e)
C1	-0.059670	-0.06682
C2	-0.070262	-0.18264
C3	-0.092999	-0.19173
C4	-0.084928	-0.19696
C5	-0.095182	-0.18920
C6	-0.061007	-0.18410
C7	-0.099241	-0.18645
C8	-0.189710	-0.34526
H2	0.087412	0.19668
H3	0.093901	0.19888
H4	0.094662	0.19850
H5	0.093455	0.19832
H6	0.088853	0.19788
H7	0.089717	0.18902
H8a	0.098748	0.17745
H8b	0.109694	0.18644

## 3.5. Lokal Kimyasal Aktivite Hesaplamaları: Fukui Fonksiyon (FF) Analizi

Fukui fonksiyon analizi ile çalışılan yapıların elektrofilik ve nükleofilik doğasının anlaşılması sağlanır. Fukui fonksiyonları elektron alıp verme eğilimi ve elektron yoğunluğunun değişimini açıklamakta kullanılır. Doğal popülasyon yükleri her bir atom için nötr, anyon ve katyon durumlarında hesaplanarak onlara ait fonksiyon değerleri ile birlikte Tablo 4’de verilmiştir. Fukui fonksiyon değerleri ( $f_k^+(r)$ ,  $f_k^-(r)$ ,  $f_k^0(r)$ ) fonksiyonları ile belirlenir.  $f_k^+(r)$  nükleofilik,  $f_k^-(r)$  elektrofilik ve  $f_k^0(r)$  serbest radikal atağa yatkınlığı belirleyen parametrelerdir. Aşağıdaki bu fonksiyonlara ait eşitlikler verilmiştir.

$$f_k^+(r) = q_k(r)(N + 1) - q_k(r)(N) \quad (1)$$

$$f_k^-(r) = q_k(r)(N) - q_k(r)(N - 1) \quad (2)$$

$$f_k^0(r) = \frac{1}{2} [q_k(r)(N + 1) - q_k(r)(N - 1)] \quad (3)$$

Yukarıdaki eşitlikte,  $q_k$  atomik yükleri, ( $N$ ) nötr, ( $N+1$ ) anyonik, ( $N-1$ ) ise katyonik kimyasal bölgeye ait  $k$ 'inci atomik yükleri temsil etmektedir. Yapıya ait atomların elektrofilik ve nükleofilik doğasını belirleyen parametre ise  $\Delta f_k(r)$ 'dir. Nükleofilik ve elektrofilik FF farkı  $\Delta f_k(r) = [f_k^+(r) - f_k^-(r)]$  ile belirlenir [8]. Eğer  $\Delta f_k(r) > 0$  ise nükleofilik yatkınlık,  $\Delta f_k(r) < 0$  ise elektrofilik yatkınlık baskındır. Elektrofilik bölgeler C3, C4, C6, C7 ve C8 atomları üzerinde yerleşirken, nükleofilik bölgeler C1, C2 ve C5 atomları üzerinde yoğunlaşmıştır. Optimize yapının elektrofilik baskınlığının daha yoğun olduğu öngörülmektedir.

# STİREN MOLEKÜLÜNÜN KURAMSAL KİMYASAL AKTİVİTE VE DNA/ECT YÖNTEMİ İLE YÜK TRANSFERİ TAYİNİ

**Tablo 4: Optimize stiren yapısına ait Fukui fonksiyon yük ve fonksiyon değerleri**

Atom	$q_k^0$	$q_k^+$	$q_k^-$	$f_k^-$	$f_k^+$
C1	-0.06682	0.03737	-0.14226	0.07544	0.10419
C2	-0.18264	-0.11953	-0.21567	0.03303	0.06311
C3	-0.19173	-0.16073	-0.25181	0.06008	0.03100
C4	-0.19696	-0.04030	-0.35472	0.15776	0.15666
C5	-0.18920	-0.16619	-0.20107	0.01697	0.02301
C6	-0.18410	-0.12518	-0.27797	0.09387	0.05892
C7	-0.18645	-0.13360	-0.25852	0.07207	0.05285
C8	-0.34526	-0.12186	-0.56986	0.22460	0.22340

## 3.6. DNA Bazları ile Yük Transferi (ECT)

Elektrofilik-merkezli yük transfer (ECT) metodu incelenen molekül ve DNA bazlarının (adenin, guanin, sitozin ve timin) elektrofilik ve nükleofilik davranışlarını ortaya koyan önemli fiziksel ve kimyasal bir fonksiyondur [9]. Hesaplanan ECT değeri sıfırdan büyükse, yükler bazdan fonksiyonel gruba akmaktadır. Bunun aksine, ECT değeri sıfırdan küçük ise, yükler fonksiyonel gruptan baz yapısına hareket etme eğilimindedir.  $N$  elektronlu nötr gruba ait geometriler nötral, anyonik ve katyonik durum için iyonizasyon potansiyel enerjisi  $IP=[E(N-1)-E(N)]$  ve elektron çekim enerjisi  $EA=[E(N)-E(N+1)]$  ile hesaplanmaktadır. ECT değerini etkileşen sistemlerin  $\Delta N_{max}$  farkları belirlemektedir. İncelenen molekülü A, DNA bazlarını (adenin, guanin, sitozin ve timin) B olarak ele alırsak,  $ECT > 0$  olduğunda yük geçişi B'den A'ya;  $ECT < 0$  olduğunda ise A'dan B'ye olmaktadır. ECT yöntemiyle çalışılan molekül ve DNA bazlarının birbirleriyle olan yük transferi açıklanmış olmaktadır.

**Tablo 5: Optimize stiren yapısı (A) ve DNA bazlarına (B) ait hesaplanan DNA/ECT verileri**

Optimize stiren yapısı ve DNA Bazları	$IP$ (eV)	$EA$ (eV)	$\mu$ (eV)	$\eta$ (eV)	$\Delta N_{max}$
Optimize stiren yapısı	-0.03207	0.30648	-0.137205	-0.169275	0.81054
Adenin <b>ECT=0.08154</b>	-1.271	8.144	-3.436	-4.708	0.729
Sitozin <b>ECT=0.04154</b>	-1.115	8.568	-3.726	-4.841	0.769
Guanin <b>ECT=0.1735</b>	-1.709	7.719	-3.004	-4.714	0.637
Timin <b>ECT=-0.5894</b>	1.627	9.745	-5.686	-4.059	1.400

Yük transferi ile ilgili eşitlikler:

$$ECT=(\Delta N_{max})_A-(\Delta N_{max})_B \quad (4)$$

$$(\Delta N_{max})_A=\mu_A/\eta_{AVE} \quad (\Delta N_{max})_B=\mu_B/\eta_B \quad (5)$$

olarak verilir. Hesaplanan ECT değerleri adenin, sitozin, guanin ve timin için sırasıyla 0.08154, 0.04154, 0.1735 ve -0.5894 olarak bulunmuştur (Tablo 5). Bu sonuçlar  $ECT > 0$  değerlerinde

## STİREN MOLEKÜLÜNÜN KURAMSAL KİMYASAL AKTİVİTE VE DNA/ECT YÖNTEMİ İLE YÜK TRANSFERİ TAYİNİ

adenin, sitozin ve guanin DNA bazlarından çalışılan yapıya yük geçişi olduğunu ifade etmektedir. Bunun aksine ECT<0 olan timin DNA bazına ise molekülden yük transferi olmaktadır. Bu sebeple, adenin, sitozin ve guanin DNA bazlarında elektron verici (elektrofilik), incelenen molekül ise elektron alıcı (nükleofilik) bir doğaya sahip olduğu öngörülmüştür. Hesaplanan sonuçlara göre optimize stiren yapısı timin DNA bazı ile en çok etkileşime (yük transferi) sahiptir.

### 3.7. İkinci Dereceden Lineer Olmayan Optik Özellikler (NLO)

Maddenin optik özellikleri, yapısındaki elektronların elektrik alana gösterdikleri tepki ile belirlenir. Madde üzerine gönderilen ışığın elektrik alan vektörü o maddeyi kutuplar. Bir atom veya molekülün kutuplanabilirliği ise çekirdek ve elektronların denge durumlarından ne kadar kolayca yer değiştirebildiğinin bir ölçüsüdür ve maddenin elektriksel bir karakteristiğidir. İzole edilmiş bir molekülün uygulanan bir dış elektrik alana karşı verdiği tepki molekülün dipol momentinin yeniden şekillenmesine neden olur. Uygulanan elektrik alan zayıf olduğunda moleküler kutuplanabilirlik ( $\alpha$ ), dikkate alınırken elektrik alan şiddetli olduğunda çizgisel olmayan etkiler önemli bir hal alır ve birinci dereceden hiper-kutuplanabilirlik ( $\beta$ ), çizgisel olmayan optik özellikleri temsil eder [10]. Molekülün uçlarına alıcı ve verici gruplar bağlanarak, molekülün taban durumu yük asimetrisinin artırılması, birinci dereceden hiper-kutuplanabilirlik değerini artıracaktır. Konjuge  $\pi$  bağları ile molekülün uzatılması da,  $\pi$  bağındaki elektronların kutuplanabilirliğine bağlı olan, çizgisel olmayan optik özelliklerin artmasına yol açmaktadır. Son yıllarda, çizgisel olmayan optik özellik gösteren organik materyaller, optik sinyal işleme, veri kaydetme ve iletişim alanındaki uygulamalarından dolayı yoğun ilgi çekmektedir. Çalışılan stiren yapısına ait dipol moment, polarizebilite ( $\alpha$ ) ve hiperpolarizebilite ( $\beta$ ) değerleri sırasıyla 0.1657 Debye, 12.655 Å<sup>3</sup>, 65.7×10<sup>-30</sup> esb olarak hesaplanmıştır. Literatürde en yüksek optik özellik sergileyen referans madde ile karşılaştırıldığında 170 kat yüksek hiperpolarizebilite değerine sahip olması yapının optik bir materyal olmaya aday olduğunu öngörmektedir [11].

### 3.8. Doğal Bağ Orbital Analizi (NBO)

Doğal bağ orbital (NBO) analizi moleküler sistemlerde molekül içi ve moleküller arası bağlanma ve yük transferi ya da konjugüye etkileşimler çalışmak için etkili bir metottur. Büyük  $E^{(2)}$  değeri elektron alıcı ve elektron vericiler arasındaki etkileşimin daha şiddetli olduğunu gösterir. İşgal edilmiş Lewis-tipi NBO orbitalleri ve işgal edilmemiş non-Lewis orbitalleri arasındaki elektron yoğunluğunun delokalizasyonu, kararlı bir alıcı-verici etkileşimine karşılık gelir [12]. NBO metodunda stabilizasyon enerji değeri, alıcı elektron ile verici elektron arasındaki yoğun etkileşmeyi belirtir.  $E^{(2)}$  stabilizasyon enerji değeri, değişken bir alıcı yörünge doluluk oranına, alıcı-verici yörünge enerjisine ve NBO Fock-Matris elemanına bağlıdır. Stabilizasyon enerji  $E^{(2)}$ ,  $i$ (verici)→ $j$ (alıcı) dekolarizasyonu kullanılarak

$$E^{(2)} = \Delta E_{ij} = q_i \frac{F_{ij}^2}{\epsilon_j - \epsilon_i} \quad (6)$$

eşitliği ile verilir.  $q_i$  verici orbitalin doluluğu,  $\epsilon_j$  ve  $\epsilon_i$  diyagonal elemanlar (yörünge enerjileri),  $F_{(i,j)}$  ise diyagonal olmayan Fock matris elemanlarıdır.

# STİREN MOLEKÜLÜNÜN KURAMSAL KİMYASAL AKTİVİTE VE DNA/ECT YÖNTEMİ İLE YÜK TRANSFERİ TAYİNİ

Tablo 6: Optimize stiren yapısının NBO analiz verileri

Donör (i) (doluluk)	Tip	ED <sub>A</sub> , % ED <sub>B</sub> , %	Akseptör (j) (doluluk)	Tip	ED <sub>A</sub> , % ED <sub>B</sub> , %	E <sup>(2)u</sup> (kcal/mol)	E <sub>j</sub> -E <sub>i</sub> <sup>b</sup> (a.u.)	F(ij) <sup>c</sup> (a.u.)
BD C1-C2 (1.97173)	$\sigma$	50.79 49.21	BD* C1-C6 (0.02742)	$\sigma^*$	49.27 50.73	4.36	1.27	0.067
BD C1-C2 (1.63676)	$\pi$	50.25 49.75	BD* C3-C4 (0.32996)	$\pi^*$	50.12 49.88	21.10	0.28	0.070
BD C1-C2 (1.63676)	$\pi$	50.25 49.75	BD* C5-C6 (0.30972)	$\pi^*$	49.91 50.09	19.68	0.29	0.068
BD C1-C2 (1.63676)	$\pi$	50.25 49.75	BD* C7-C8 (0.01162)	$\pi^*$	41.02 58.98	12.96	0.30	0.060
BD C1-C6 (1.97152)	$\sigma$	50.73 49.27	BD* C1-C2 (0.02396)	$\sigma^*$	49.21 50.79	4.43	1.28	0.067
BD C1-C6 (1.97152)	$\sigma$	50.73 49.27	BD* C1-C7 (0.03036)	$\sigma^*$	48.87 51.13	3.11	1.17	0.054
BD C1-C6 (1.97152)	$\sigma$	50.73 49.27	BD* C7-H7 (0.01791)	$\sigma^*$	40.39 59.61	1.18	1.17	0.033
BD C2-H2 (1.97903)	$\sigma$	60.01 39.99	BD* C1-C6 (0.02742)	$\sigma^*$	49.27 50.73	4.56	1.10	0.063
BD C3-H3 (1.97899)	$\sigma$	60.09 39.91	BD* C1-C2 (0.02396)	$\sigma^*$	49.21 50.79	4.14	1.10	0.060
BD C3-C4 (1.66564)	$\pi$	49.88 50.12	BD* C1-C2 (0.36248)	$\pi^*$	49.75 50.25	20.10	0.29	0.069
BD C3-C4 (1.66564)	$\pi$	49.88 50.12	BD* C5-C6 (0.30972)	$\pi^*$	49.91 50.09	20.33	0.29	0.069
BD C5-C6 (1.97707)	$\sigma$	49.74 50.26	BD* C1-C6 (0.02742)	$\sigma^*$	49.27 50.73	4.01	1.28	0.064
BD C5-C6 (1.97707)	$\sigma$	49.74 50.26	BD* C1-C7 (0.03036)	$\sigma^*$	48.87 51.13	3.75	1.18	0.059
BD C5-C6 (1.67864)	$\pi$	50.09 49.91	BD* C1-C2 (0.36248)	$\pi^*$	49.75 50.25	20.47	0.29	0.070
BD C7-H7 (1.97432)	$\sigma$	59.61 40.39	BD* C8-H8a (0.00823)	$\sigma^*$	40.73 59.27	0.61	0.96	0.062
CR C7 (1.99906)	-	-	BD* C8- H8a (0.01162)	$\sigma^*$	41.02 58.98	4.34	10.48	0.072
BD* C1-C2 (0.36248)	$\pi^*$	49.75 50.25	BD* C7-C8 (0.05905)	$\pi^*$	50.41 49.59	88.64	0.01	0.062

NBO analizi sonucunda, yapıya ait toplam Lewis etkileşimi %97.442 (çekirdek, %99.953; Lewis valans, %96.438) ve toplam Lewis olmayan etkileşim %2.558 (Lewis olmayan Rydberg, %0.175; Lewis olmayan valans, %2.383) olarak elde edilmiştir.

Benzen halkasındaki  $\pi$  elektronlarının dekolizasyonu sistemin kararlılığını sağlayan molekül içi yük transferine sebep olmaktadır. Bu geçişler  $\pi(C1-C2) \rightarrow \pi^*(C3-C4)$ ,  $\pi(C1-C2) \rightarrow \pi^*(C5-C6)$ ,  $\pi(C1-C2) \rightarrow \pi^*(C7-C8)$ ,  $\pi(C3-C4) \rightarrow \pi^*(C1-C2)$ ,  $\pi(C3-C4) \rightarrow \pi^*(C5-C6)$  ve  $\pi(C5-C6) \rightarrow \pi^*(C1-C2)$



# STİREN MOLEKÜLÜNÜN KURAMSAL KİMYASAL AKTİVİTE VE DNA/ECT YÖNTEMİ İLE YÜK TRANSFERİ TAYİNİ

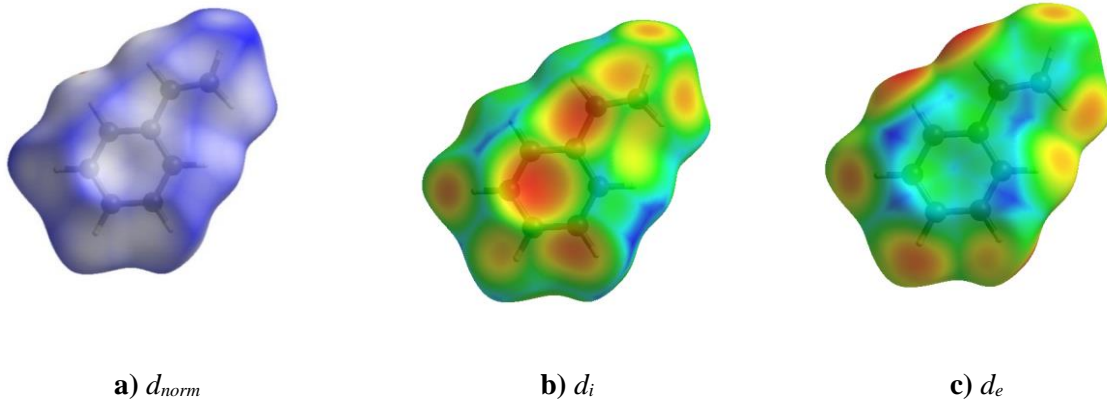
orbitalleri arasındaki örtüşmeden kaynaklanmakta ve stabilizasyon enerjileri de sırasıyla 21.10, 19.68, 12.96, 20.10, 20.33 ve 20.47 kcal/mol olarak bulunmuştur. En yüksek 88.64 kcal/mol enerjiye sahip olan orbitaller ise  $\pi^*(C1-C2) \rightarrow \pi^*(C7-C8)$  geçişiyle gözlenmiştir. Stiren molekülüne ait C-H... $\pi$  (pi-halka) etkileşimi stabilizasyon enerjisini zayıflatarak  $\sigma(C7-H7) \rightarrow \sigma^*(C8-H8a)$  0.61 kcal/mol,  $CRC7 \rightarrow \sigma^*(C8-H8a)$  4.34 kcal/mol ve  $\sigma(C1-C6) \rightarrow \sigma^*(C7-H7)$  1.18 kcal/mol olarak hesaplanmıştır (Tablo 6). Optimize stiren yapısına ait diğer geçişler Tablo 4’de verilmiştir. NBO analizleri  $\pi$  elektronlarından kaynaklanan ve alıcıdan vericiye doğru molekül içi yük transferini ve çalışılan yapıya ait yüksek doğrusal olmayan optik kutuplanabilirliği açıklamaktadır.

## 3.9. Hirshfeld Yüzey Analizi

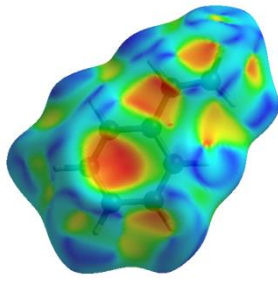
Hirshfeld yüzey analizi ile moleküler etkileşimlerin yüzeye olan etkileri yüzey haritaları ile verilmekte ayrıca 2-boyutlu parmak izi gösterimi ile de atomların birbirleriyle etkileşimlerinin % katkısı belirlenmektedir.  $d_{norm}$ ,  $d_i$ ,  $d_e$ , şekil indeksi ve eğrilik indeksi yüzey haritalarında renk kodlaması yapılmaktadır.  $d_e$  parametresi Hirshfeld yüzeyinden yüzeyin dışındaki en yakın çekirdeğe olan uzaklık,  $d_i$  ise yüzeyin içindeki en yakın çekirdeğe karşılık gelen uzaklıktır. Normalize temas mesafesi  $d_{norm}$  aşağıdaki eşitlikte görüldüğü üzere  $d_e$ ,  $d_i$  ve atomun Van der Waals (VdW) yarıçapına bağlıdır.

$$d_{norm} = \frac{d_i - d_i^{rdw}}{d_i^{rdw}} + \frac{d_e - d_e^{rdw}}{d_e^{rdw}} \quad (7)$$

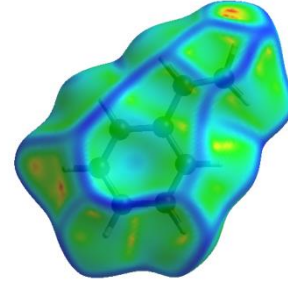
$d_{norm}$  eşitliği moleküller arası hidrojen bağları için özel önem taşıyan bölgelerin belirlenmesini sağlar.  $d_{norm}$  kırmızı, beyaz ve mavi renkten oluşur. Eğer atomlar Van der Waals (VdW) yarıçaplarının toplamından daha yakın moleküller arası bağ yapıyorlarsa, bu bağlar yüzey üzerinden kırmızı bir nokta ile verilir. Kırmızı ile görülen bölgeler yapıya ait moleküller arası etkileşimin olduğunu ortaya koymaktadır. Ayrıca, Van der Waals (VdW) yarıçaplarının toplamından uzak ise mavi, yakın ise beyaz renk ile gösterilir [13].  $d_{norm}$ ,  $d_i$ ,  $d_e$ , şekil indeksi ve eğrilik indeksine ait haritalar Şekil 4’de verilmiştir.  $d_{norm}$ ,  $d_i$  ve  $d_e$  yüzeylerine ait indisler sırasıyla -0.0153 ile 1.1241, 1.0751 ile 2.3603 ve 1.0755 ile 2.3966 aralığında elde edilmiştir. Şekil indeksi ve eğrilik indeksi ise sırasıyla -1 ile 1 ve -4 ile 4 aralığında gözlenmiştir (Şekil 4). Parmak izi bölgesi tayini ile çalışılan moleküle ait atomların birbirlerine olan katkıların yüzdesi hesaplanmakta ve görsel hale getirilmektedir. 2-boyutlu parmak izine ait gösterim Şekil 5’de verilmiştir. Toplam Hirshfeld yüzeyine ait katkılar H...H/H...H (%61), C...H/H...C (%39) etkileşimlerine aittir.



# STİREN MOLEKÜLÜNÜN KURAMSAL KİMYASAL AKTİVİTE VE DNA/ECT YÖNTEMİ İLE YÜK TRANSFERİ TAYİNİ

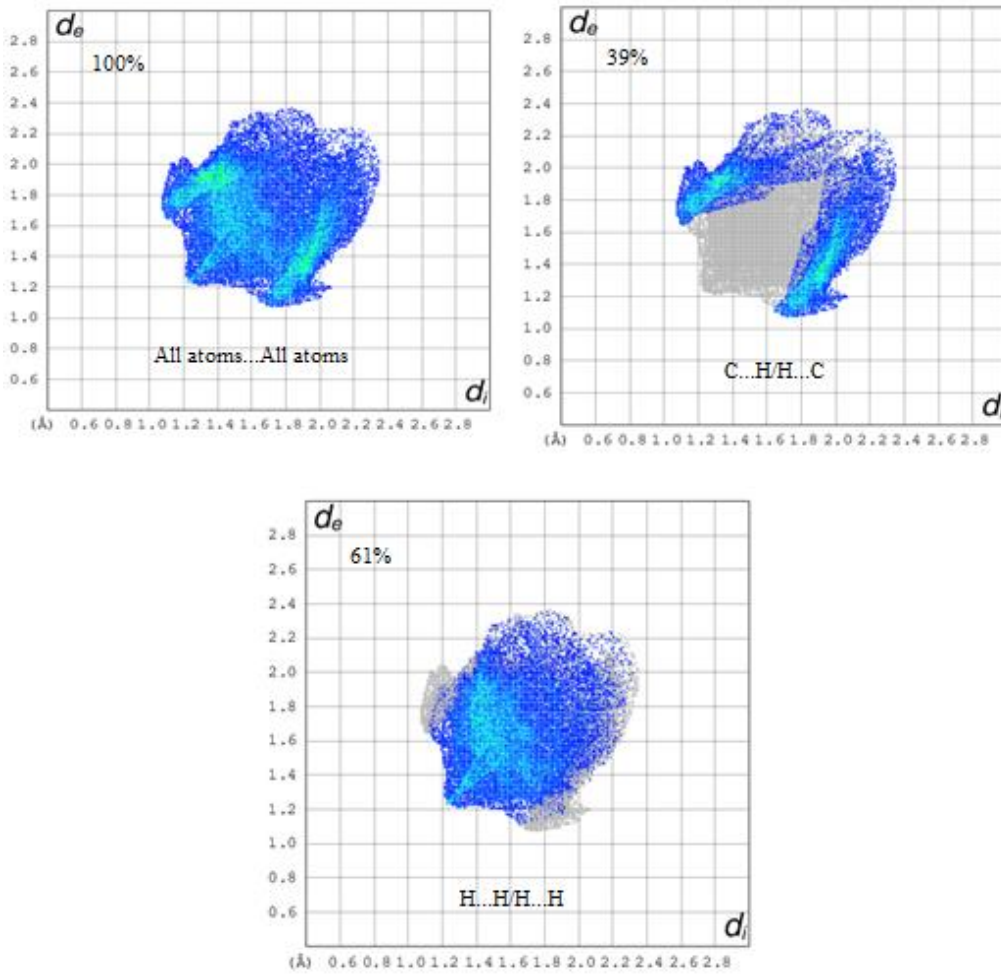


d) Şekil indeksi



e) Eğrilik indeksi

Şekil 4: Stiren molekülüne ait Hirshfeld yüzey haritaları görünümü



## 4. SONUÇLAR

Stiren molekülüne ait tüm kuramsal hesaplamalar YFK/B3LYP/6-311G(d,p) baz seti kullanılarak yapılmıştır. Optimize edilmiş yapıya ait geometrik parametreler X-ışını kırınımı [4,5] sonuçlarını başarılı bir şekilde temsil etmiştir. Lokal ve global kimyasal aktivite hesaplamaları sonucunda stiren yapısı moleküler ve kimyasal olarak ayrıntılı olarak tartışılmıştır. Global kimyasal aktivite parametreleri sonucunda oldukça yüksek enerji aralığı (5.70 eV), yüksek sertlik (2.85 eV) ve

# STİREN MOLEKÜLÜNÜN KURAMSAL KİMYASAL AKTİVİTE VE DNA/ECT YÖNTEMİ İLE YÜK TRANSFERİ TAYİNİ

düşük yumuşaklık ( $0.175 \text{ eV}^{-1}$ ) verileri optimize stiren yapısının düşük kimyasal aktivite ve yüksek kinetik kararlılık ile oldukça kararlı bir formda olduğunu göstermiştir. Lokal kimyasal aktivite hesaplamaları yapının elektrofilik yatkınlığının daha baskın olduğunu göstermiştir. Moleküler elektrostatik potansiyel analizinde benzen halkası ve vinil grubu üzerinde negatif bölgelerin yerleştiğini hidrojen atomları üzerinde ise pozitif nükleofilik atağa baskın bölgelerin olduğunu göstermiştir. Net yük analizinde ise Mulliken popülasyon ve doğal popülasyon verileri tüm karbon atomları üzerinde negatif yüklerin, tüm hidrojen atomları üzerinde ise pozitif yüklerin varlığını öngörmüştür. Fukui fonksiyon analizi ile optimize stiren yapısının elektrofilik yatkınlığının daha baskın olduğu bulunmuştur. Yük transferi DNA/ECT yöntemiyle çalışılan molekül ve DNA bazları olan adenin, guanin, sitozin ve timinin yük transferleri ve elektrofilik/nükleofilik baskınlık durumları incelenmiştir. Bunun sonucunda,  $ECT > 0$  değerlerinde adenin, sitozin ve guanin DNA bazlarından çalışılan yapıya yük geçişi olduğunu, bunun aksine  $ECT < 0$  olan timin DNA bazına ise molekülden yük transferi olduğu hesaplanmıştır. Böylece, adenin, sitozin ve guanin DNA bazları elektron verici (elektrofilik), incelenen molekülün ise elektron alıcı (nükleofilik) bir doğaya sahip olduğu öngörülmüştür. Hesaplanan sonuçlara göre optimize stiren yapısı timin DNA bazı ile en çok etkileşime (yük transferi) sahip olduğu gösterilmiştir. İkinci dereceden lineer olmayan optik özellik (NLO) sonucunda hesaplanan yüksek hiperpolarizebilirlik ( $\beta = 65.7 \times 10^{-30}$  esb) değeri ile optik bir materyal olmaya aday olduğu bulunmuştur. Hesaplanan NLO verileri araştırmacılara bu molekül grubunun optik materyal olarak kullanılabilirliği konusunda ışık tutmaktadır. Ayrıca doğal bağ orbital (NBO) analizi ile hiperkonjugatif etkileşim enerjileri  $E^{(2)}$ , atomlara ait doluluk oranları ve moleküler geçiş durumları incelenmiştir.

## 5. KAYNAKÇA

- [1] Yasuda, N., Uekusa, H., Ohashi, Y. (2001). Styrene at 83 K. Acta Crystallographica Section E, E57, o1189-o1190.
- [2] Bond, A.D., Davies, J.E. (2001). Styrene at 120 K. Acta Crystallographica Section E, E57, o1191-o1193.
- [3] Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H.P., Izmaylov, A.F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J.L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery Jr., J.A., Peralta, J.E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J.J., Brothers, E., Kudin, K.N., Staroverov, V.N., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J.C., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J.M., Klene, M., Knox, J.E., Cross, J.B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R.E., Yazyev, O., Austin, A.J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J.W., Martin, R.L., Morokuma, K., Zakrzewski, V.G., Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Dapprich, S., Daniels, A.D., Farkas, O., Foresman, J.B., Ortiz, J.V., Cioslowski, J., D.J. Fox, Gaussian 09, Revision E.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [4] Wolff, S.K., Grimwood, D.J., McKinnon, J.J., Jayatilaka, D., Spackman, M.A. (2012). Crystal Explorer 3.1, University of Western Australia, Perth, Australia.
- [5] Buyukuslu, H., Akdogan, M., Yildirim, G., Parlak, C. (2010). *ab initio* Hartree-Fock and density functional theory study on characterization of 3-(5-methylthiazol-2-ylidiazonyl)-2-phenyl-1H-indole. Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc., 75, 1362.
- [6] Demircioğlu, Z., Albayrak Kaştaş, Ç., Büyükgüngör, O. (2015). Theoretical analysis (NBO, NPA, Mulliken Population Method) and molecular orbital studies (hardness, chemical potential, electrophilicity and Fukui function analysis) of (E)-2-((4-hydroxy-2-methylphenylimino)methyl)-3-methoxyphenol. J. Mol. Struct., 1091, 183-195.
- [7] Mulliken, R.S.J. (1955). Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. Chem. Phys. 23, 1833.

## STİREN MOLEKÜLÜNÜN KURAMSAL KİMYASAL AKTİVİTE VE DNA/ECT YÖNTEMİ İLE YÜK TRANSFERİ TAYİNİ

[8] Ayers, P.W., Parr, R.G. (2000). Variational Principles for Describing Chemical Reactions: The Fukui Function and Chemical Hardness Revisited. J. Am. Chem. Soc., 122, 2010-2018.

[9] Demircioğlu, Z., Ersanlı, C.C., Kaya Kantar, G., Saşmaz, S. (2019). [Spectroscopic, Hirshfeld surface, X-ray diffraction methodologies and local & global chemical activity calculations of 5-\(2-methoxy-4-\(prop-1-en-1-yl\)phenoxy\)pyrazine-2,3-dicarbonitrile](#). J. Mol. Struct., 1181, 25-37.

[10] Geskin, V.M., Lambert, C. Bredas, J.L. (2003). [Origin of High Second- and Third-Order Nonlinear Optical Response in Ammonio/Borato Diphenylpolyene Zwitterions: the Remarkable Role of Polarized Aromatic Groups](#). (2003). J. Am. Chem. Soc, 125,15651-15658.

[11] Alyar, H., Kantarci, Z., Bahat, M., Kasap, E. (2007). Investigation of torsional barriers and nonlinear optical (NLO) properties pfphenyltriazines. J. Mol. Struct., 834-836, 516-520.

[12] Foster, J.P., Weinhold, F. (1980). Natural hybrid orbitals. J. Am. Chem. Soc., 102, 7211-7218.

[13] Spackman, M.A., Jayatilaka, D. (2009). Hirshfeld surface analysis. Cryst. Eng. Comm., 11, 19-32.

# C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>S BİLEŞİĞİNİN KARARLILIĞININ VE DNA BAZLARI İLE ETKİLEŞİMİNİN ARAŞTIRILMASI

Çiğdem Yüksektepe Ataol

Çankırı Karatekin Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Merkez, Çankırı,

yuksektepe.c@karatekin.edu.tr

## 1. GİRİŞ

Yapısında hidrazon, tiyazol, oksim, benzofuran, piridin ve piperidin gibi fonksiyonel grupları bulunduran bileşiklere son zamanlarda ilgi artmış olup, C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>S bileşiğinin yapısında hidrazon ve tiyazol grubunun bulunması ile bu araştırma yapılarak araştırmacılar için faydalı olunmaya çalışılmıştır. Organik bileşikler, organik kimyada, farmokolojik kimyada ve analitik kimya olmak üzere kimyanın pek çok alanlarında geniş kullanım alanlarına sahiptir.

Tiyazol halkası, yapısında N(azot) ve S(kükürt) gibi hetero atomları bulunduran beşli heterosiklik bir halkadır. Tiyazol/Benzotiyazolyum grupları, N atomunun katyonik olup olmamasına bağlı olarak, organik boyalarda elektron çeken veya elektron veren yan gruplar olarak kullanılmıştır. Çeşitli tiyazol türevleri, ot öldürücü, antienflamatuar, antimikrobiyal ve antiparazit aktivitesini gösterir ve ayrıca sıvı kristal özelliklerini taşırlar. Tiyazol halkasının B1 vitamini, kokarboksilaz ve penisilin siklik sisteminin bir parçası olduğu bilinmektedir. Tiyazolün kendisi ve türevleri, biyolojik sistemlerde, antienflamatuar, analjezik faktörler ve lipoksijenaz aktivitelerinde inhibitörler olarak önemlidir (Zollinger, 1991; Koparır, vd., 2004; Ahmedzade, vd., 2003; Coghi, vd., 1976; Saprykina, vd., 2006; Hadjipavlou-Litina, and Geronikaki 1996; Holla, vd., 2003).

Bu bileşiğin yapısında bulunan bir diğer fonksiyonel grup olan Schiff bazı (C=N) ya da hidrazon (C=N-NH) grubu çok yaygın kullanım alanlarına sahiptir. Schiff bazları, moninükleer ve polinükleer metal kompleksleri oluşturmak için bir veya daha fazla metal iyonu ile koordinasyon sağlayabilen ilginç bir kenetleme maddesi sınıfı oluşturmaktadır. Bu uygulamalardan bazıları analitik kimyada bulunabilir ve biyokimyasal modeller olarak hizmet eder. Çoğu Schiff bazları antibakteriyel, antikanser, antienflamatuar ve antitoksik aktivitelere sahiptir ve kükürt içeren Schiff bazları özellikle etkilidir. Genellikle, yapı ve biyolojik aktivite arasındaki ilişkiyi araştırmak için hidrazon türevleri sentezlenmiştir. Hidrazinin (N-N) DNA'yı metillediği ve üre döngüsüne müdahale ettiği, bunun sonucu olarak da deney hayvanlarının karaciğerlerinde sitrülün seviyelerinin yükseldiği rapor edilmiştir (Tarafder, vd., 2002; Guerriero, vd., 1995; Sreekala, and Yusuff, 1992; Das, and Dash, 1995; Williams, 1972; Tsapkov, 2002; Ghosh, and Bandyopadhyay, 1985; Shan, vd., 2002; Bosan, vd., 1987; Roberge, vd., 1971; Waterfield, vd., 1997; Rothgery, 2005; Schmidt, 2001).

Bu çalışmada, yapısında hidrazon ve tiyazol grubu bulunduran, kapalı formülü C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>S olan organik bileşiğin farklı çözücü ortamları ele alınarak yapısal kararlılığı ve DNA bazları ile olan etkileşimleri araştırılmıştır. Yapılan tüm çalışmalar teorik olup, hesaplamalarda Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT) (Density Functional Theory (DFT)) kullanılmıştır. YFT, moleküler yapıların korelasyon enerjisini hesaplaması yönünden hesaplama kimyada daha çok tercih edilen yöntemler arasında yer almaktadır. Hesaplamalarda, moleküler yapıların değiş-tokuş ve korelasyon enerjisini hesaplayan fonksiyonellerden olan B3LYP hibrit fonksiyoneli kullanılmıştır. Ayrıca atomik orbitallerin lineer kombinasyonlarından oluşan moleküler orbitallerin dalga fonksiyonunu hesaplamaya yarayan baz seti olarak ise 6-311G split-valans ve 6-311G(d, p) polarize baz setleri seçilmiştir. Tüm hesaplamalar GAUSSIAN 09 programı ile yapılmıştır (Frisch vd., 2009).

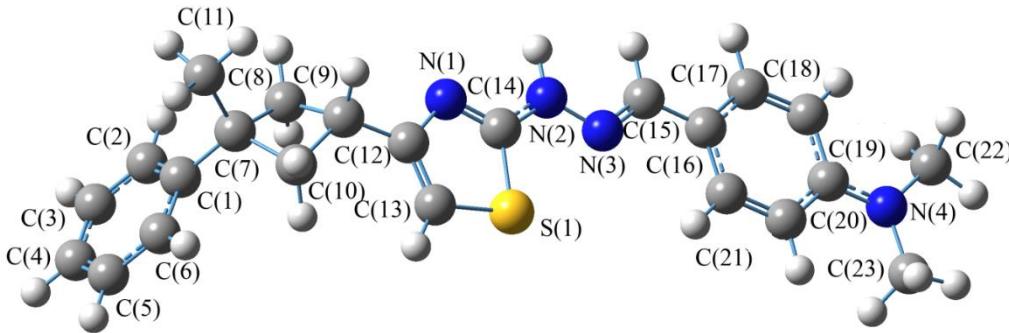
# C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>S BİLEŞİĞİNİN KARARLILIĞININ VE DNA BAZLARI İLE ETKİLEŞİMİNİN ARAŞTIRILMASI

## 2. C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>S BİLEŞİĞİNİN TEORİK ÇALIŞMASI

Hesaplamalı kimya ya da teorik kimya, bir moleküler yapı hakkında bilgi elde etmek ve hiçbir deneysel çalışma yapmadan bile moleküler yapıların pek çok özelliklerini araştırmak için kullanılan ve oldukça iyi sonuçların elde edildiği bir yöntemdir. Bu çalışmada, moleküler ve kristal yapısı daha önceden X-ışını kırınımı analiz yöntemi ile deneysel olarak aydınlatılan C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>S bileşiğinin (Yüksektepe vd., 2010) moleküler yapısı hesaplamalı kimya yöntemi kullanılarak araştırılmıştır. İlk olarak, C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>S bileşiğinin moleküler yapısı, YFT/B3LYP/6-311G ve YFT/B3LYP/6-311G(d, p) yöntemleri ile hem gaz hem de farklı çözücü ortamlarında optimize edilmiştir. Daha sonra geometrik optimizasyon sonucundan elde edilen sonuçlar kullanılarak, moleküler yapının moleküler orbital enerjileri, dipol momentleri ve toplam enerjisi hesaplanmıştır. Yukarıdaki çalışmalara ek olarak, moleküler yapı ve adenin, guanin, sitozin ve timin gibi DNA bazları ile aralarındaki etkileşim, aynı yöntem ve su ortamında araştırılmıştır.

### 2.1. C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>S Bileşiğinin Geometrik Optimizasyonu

Bir moleküler yapının geometrik optimizasyonu ile yapılmak istenilen, onun potansiyel enerji yüzeylerinde tarama yaparak en düşük enerjiye sahip olduğu ya da en düşük enerjiye karşılık gelen en kararlı olduğu geometriyi elde etmektir. Bu çalışmada C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>S bileşiği, taban durumda YFT/B3LYP/6-311G(d, p) yöntemi ile hem gaz hem de anilin, benzen, dikloroetan, DMSO, etanol, klorobenzen, kloroform ve su ortamlarında optimize edilerek en kararlı geometrileri elde edilmiştir. Şekil 1'de C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>S bileşiğinin su ortamındaki geometrik optimizasyon sonucu elde edilen moleküler yapısı verilmiştir.



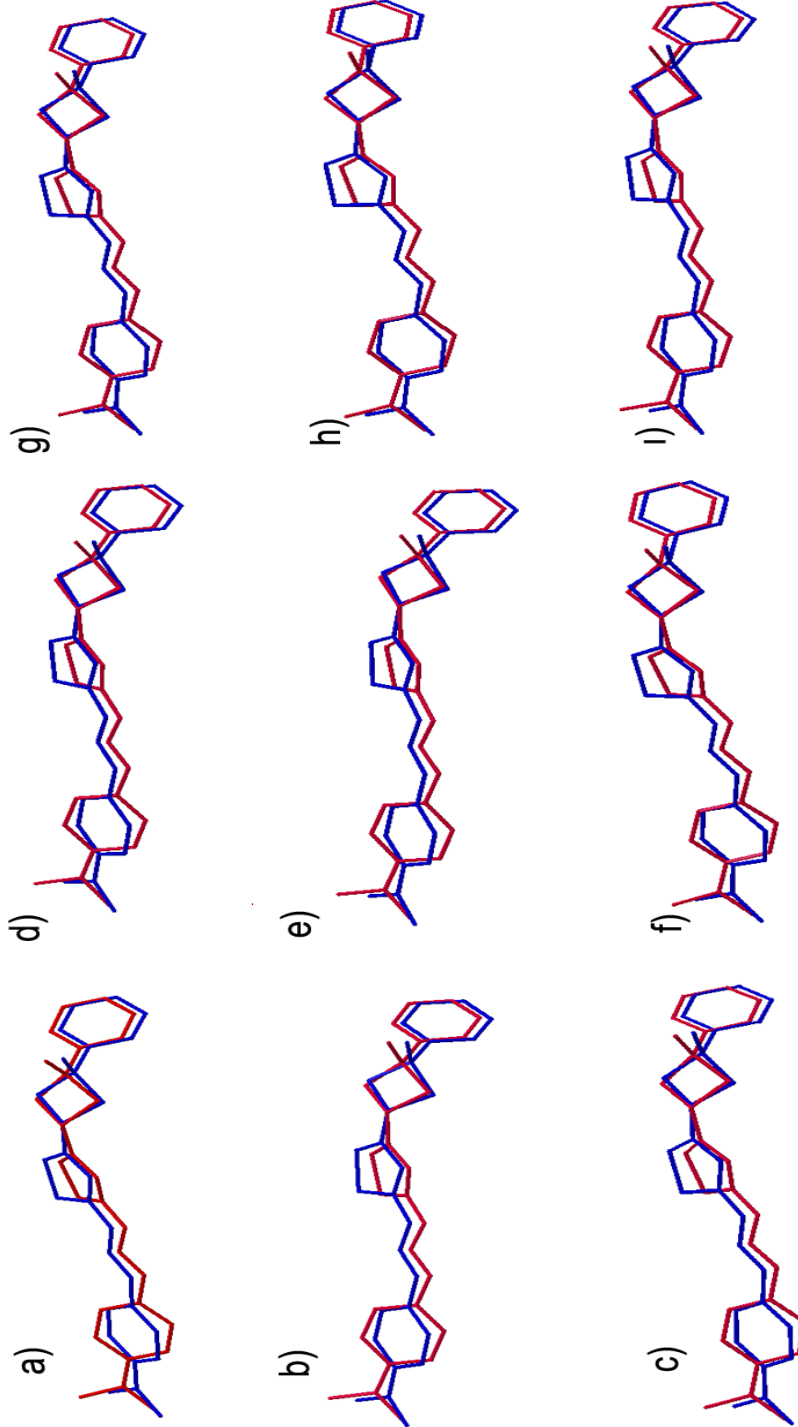
Şekil 1: C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>S moleküler yapısının B3LYP/6-311G(d, p) metodu ile su ortamından elde edilen geometrisi

Moleküler yapının farklı ortamlardan elde edilen geometrileri ile daha önce literatürde yer alan (Yüksektepe vd., 2010) deneysel geometrisi karşılaştırılmış olup, Şekil 2 ve 3'de moleküler yapıların süperpozisyonları verilmiştir. Şekillerden de görüldüğü gibi deneysel geometri ile en fazla örtüşmenin C(1)-C(6) ve C(16)-C(21) atomlarından oluşan fenil halkalarından ve C(7)-C(10) atomlarından oluşan siklobütan halkasından olduğunu söyleyebiliriz. Bu çalışmaya ilaveten, moleküler yapının geometrik optimizasyonu ile bağ parametreleri deneysel değerler ile karşılaştırılmıştır. Tablo 1, moleküler yapının deneysel ve teorik değerler ile karşılaştırılan bazı bağ parametrelerini vermektedir. Tabloda yer alan R<sup>2</sup> (doğrusal regresyona uygunluğun bir ölçüsü) değeri, hesaplanan ve gözlenen değerler arasındaki farkların ölçüsü olarak kullanılır. Optimize edilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları, deneysel değerler ile oldukça uyumludur. R<sup>2</sup> değerlerini de içeren sonuçlar grafik olarak Şekil 4 ve 5'de verilmiştir.

R<sup>2</sup> değerlerinden elde edilen sonuçlara göre, B3LYP/6-311G(d, p) ve B3LYP/6-311G yöntemleri ile bağ uzunluklarında anilin ve gaz ortamından elde edilen sonuçlar, bağ açıları ise su ve dikloroetan ortamlarından elde edilen sonuçlar deneysel değerler ile daha uyumludur. Bu bağ parametrelerini ortamlara göre sıralayacak olursak eğer, bağ uzunlukları için B3LYP/6-311G(d, p) ve

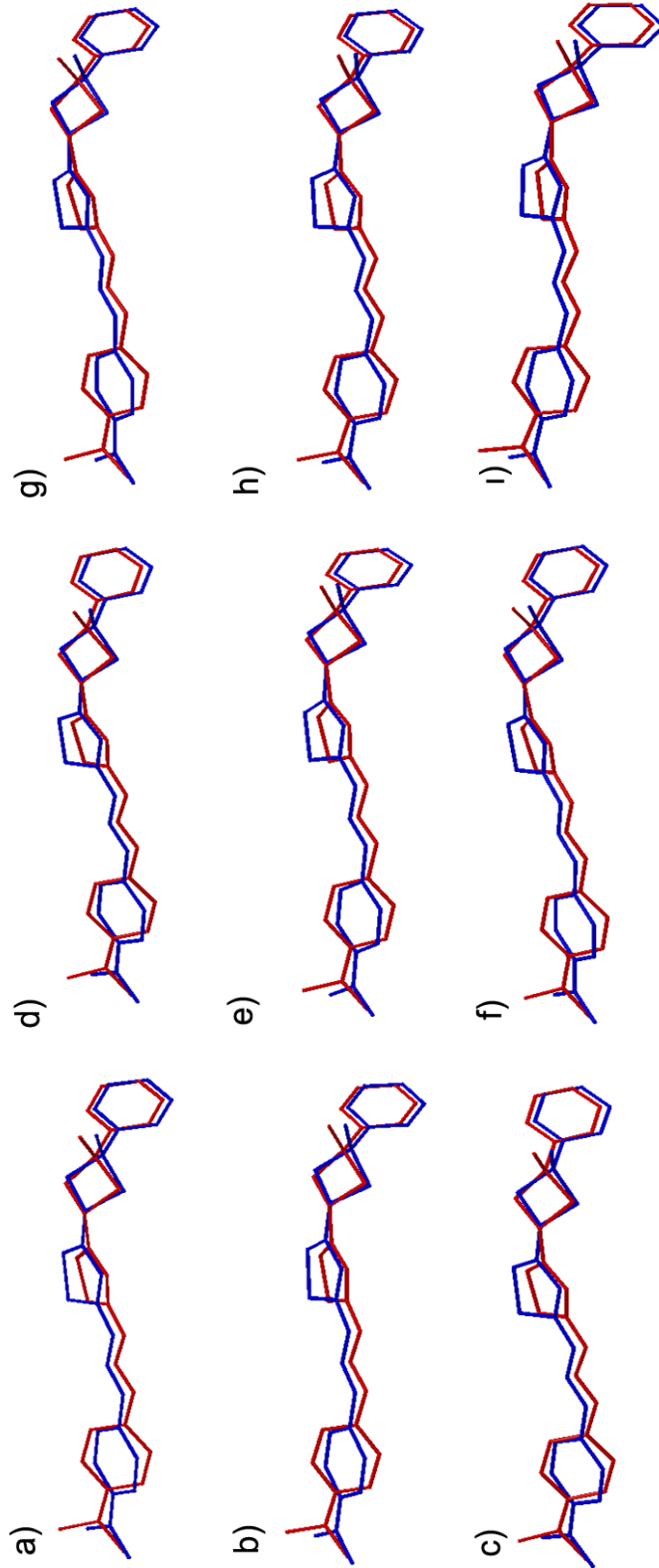
## C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>S BİLEŞİĞİNİN KARARLILIĞININ VE DNA BAZLARI İLE ETKİLEŞİMİNİN ARAŞTIRILMASI

B3LYP/6-311G yöntemleri ile, Anilin > Klorobenzen = Kloroform > Dikloroetan > Benzen = Etanol > DMSO > Su > Gaz, Gaz > Benzen > Kloroform > Klorobenzen > Anilin > Dikloroetan > Etanol > Su > DMSO, bağ açıları için Su > DMSO > Etanol > Dikloroetan > Anilin > Klorobenzen > Kloroform > Benzen > Gaz, Dikloroetan > Etanol > Su > DMSO > Anilin > Klorobenzen > Kloroform > Benzen > Gaz şeklinde olabileceğini söyleyebiliriz.



Şekil 2: Moleküler yapıların deneysel ve teorik sonuçların süper pozisyonu, kırmızı: X-ışınları sonucu, mavi: B3LYP/6-311G(d, p) hesaplama sonucu, a) Anilin, b) Benzen, c) Dikloetan, d) DMSO, e) Etanol, f) Gaz, g) Klorobenzen, h) Kloroform ve i) Su

**C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>S BİLEŞİĞİNİN KARARLILIĞININ VE DNA BAZLARI İLE ETKİLEŞİMİNİN ARAŞTIRILMASI**



**Şekil 3: Moleküler yapıların deneysel ve teorik sonuçların süper pozisyonu, kırmızı: X-ışınları sonucu, mavi: B3LYP/6-311G hesaplama sonucu, a) Anilin, b) Benzen, c) Dikloetan, d) DMSO, e) Etanol, f) Gaz, g) Klorobenzen, h) Kloroform ve i) Su**



**C23H26N4S BİLEŞİĞİNİN KARARLILIĞININ VE DNA BAZLARI İLE ETKİLEŞİMİNİN ARAŞTIRILMASI**

**Tablo 1: Organik bileşiğin seçilen bazı bağ parametreleri (R<sup>2</sup>: Doğrusal regresyona uygunluk ölçüsüdür ve R<sup>2</sup> değeri 0.0 ile 1.0 arasında bir kesirdir ve hiç bir birimi yoktur.)**

	Deneysel (Yüksektepe vd., 2010)	B3LYP 6-311G (d, p) Anilin	B3LYP 6-311G (d, p) Benzen	B3LYP 6-311G (d, p) Dikloroetan	B3LYP 6-311G (d, p) DMSO	B3LYP 6-311G (d, p) Etanol
<b>Bağ Uzunlukları (Å)</b>						
N(1)–C(12)	1.3995(19)	1.3880	1.3869	1.3882	1.3886	1.3885
N(1)–C(14)	1.3095(17)	1.3022	1.3010	1.3025	1.3029	1.3028
S(1)–C(13)	1.7244(15)	1.7545	1.7545	1.7557	1.7560	1.7559
S(1)–C(14)	1.7299(15)	1.7610	1.7594	1.7613	1.7619	1.7617
N(2)–C(14)	1.3575(19)	1.3638	1.3658	1.3634	1.3627	1.3628
N(2)–N(3)	1.3852(16)	1.3568	1.3540	1.3573	1.3584	1.3581
N(3)–C(15)	1.262(2)	1.2868	1.2859	1.2870	1.2874	1.2873
C(15)–C(16)	1.460(2)	1.4536	1.4541	1.4535	1.4533	1.4534
N(4)–C(19)	1.3890(19)	1.3735	1.3771	1.3728	1.3717	1.3719
N(4)–C(22)	1.449(3)	1.4558	1.4544	1.4561	1.4566	1.4565
N(4)–C(23)	1.443(3)	1.4564	1.4552	1.4566	1.4571	1.4570
<b>R<sup>2</sup></b>		<b>0.98856</b>	<b>0.98846</b>	<b>0.98850</b>	<b>0.98845</b>	<b>0.98846</b>
<b>Bağ Açılırları (°)</b>						
C(12)–N(1)–C(14)	109.22(12)	110.75	110.71	110.77	110.79	110.78
C(12)–C(13)–S(1)	111.45(12)	110.66	110.69	110.65	110.63	110.64
N(1)–C(14)–N(2)	125.05(13)	123.22	122.95	123.26	123.35	123.33
N(1)–C(14)–S(1)	116.23(11)	115.61	115.74	115.59	115.54	115.55
C(14)–N(2)–N(3)	114.28(12)	120.82	121.02	120.79	120.73	120.75
N(2)–N(3)–C(15)	117.34(13)	117.46	117.67	117.41	117.32	117.34
N(3)–C(15)–C(16)	121.83(14)	123.06	123.03	123.07	123.08	123.08
C(15)–C(16)–C(17)	120.67(14)	119.60	119.75	119.57	119.52	119.53
C(15)–C(16)–C(21)	121.85(14)	123.13	122.95	123.16	123.23	123.22
C(19)–N(4)–C(22)	118.69(16)	120.12	120.00	120.14	120.16	120.16
C(19)–N(4)–C(23)	118.79(16)	120.30	120.16	120.33	120.36	120.36
<b>R<sup>2</sup></b>		<b>0.75806</b>	<b>0.74686</b>	<b>0.75901</b>	<b>0.76159</b>	<b>0.76073</b>

**C23H26N4S BİLEŞİĞİNİN KARARLILIĞININ VE DNA BAZLARI İLE ETKİLEŞİMİNİN ARAŞTIRILMASI**

**Tablo 1' in devamı**

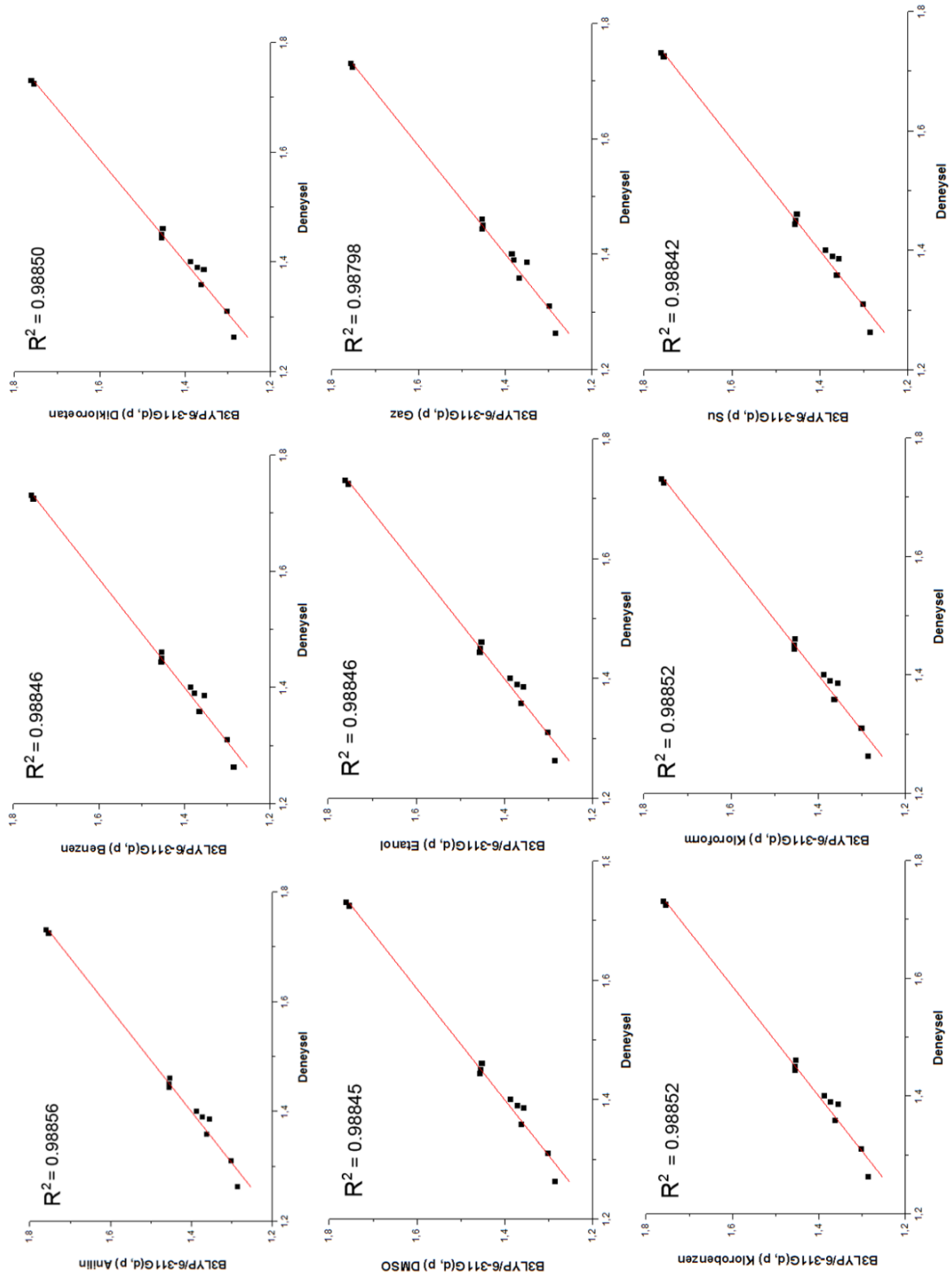
	<b>B3LYP 6-311G (d, p) Klorobenzen</b>	<b>B3LYP 6-311G (d, p) Kloroform</b>	<b>B3LYP 6-311G (d, p) Su</b>	<b>B3LYP 6-311G (d, p) Gaz</b>	<b>B3LYP 6-311G Anilin</b>	<b>B3LYP 6-311G Benzen</b>
<b>Bağ Uzunlukları (Å)</b>						
<b>N(1)–C(12)</b>	1.3879	1.3877	1.3886	1.3856	1.4104	1.4093
<b>N(1)–C(14)</b>	1.3021	1.3019	1.3029	1.2994	1.3081	1.3068
<b>S(1)–C(13)</b>	1.7554	1.7552	1.7561	1.7534	1.8267	1.8254
<b>S(1)–C(14)</b>	1.7608	1.7605	1.7620	1.7577	1.8344	1.8322
<b>N(2)–C(14)</b>	1.3640	1.3643	1.3626	1.3683	1.3617	1.3637
<b>N(2)–N(3)</b>	1.3564	1.3560	1.3585	1.3507	1.3807	1.3776
<b>N(3)–C(15)</b>	1.2867	1.2866	1.2875	1.2849	1.3006	1.2994
<b>C(15)–C(16)</b>	1.4537	1.4538	1.4533	1.4546	1.4517	1.4522
<b>N(4)–C(19)</b>	1.3739	1.3744	1.3716	1.3814	1.3818	1.3845
<b>N(4)–C(22)</b>	1.4556	1.4554	1.4567	1.4529	1.4658	1.4642
<b>N(4)–C(23)</b>	1.4563	1.4561	1.4572	1.4538	1.4664	1.4649
<b>R<sup>2</sup></b>	<b>0.98852</b>	<b>0.98852</b>	<b>0.98842</b>	<b>0.98798</b>	<b>0.98220</b>	<b>0.98283</b>
<b>Bağ Açılımları (°)</b>						
<b>C(12)–N(1)–C(14)</b>	110.75	110.74	110.79	110.67	112.27	112.21
<b>C(12)–C(13)–S(1)</b>	110.66	110.67	110.63	110.73	111.30	111.35
<b>N(1)–C(14)–N(2)</b>	123.18	123.15	123.36	122.58	124.04	123.72
<b>N(1)–C(14)–S(1)</b>	115.63	115.65	115.53	115.88	115.00	115.15
<b>C(14)–N(2)–N(3)</b>	120.84	120.87	120.73	121.30	120.79	120.96
<b>N(2)–N(3)–C(15)</b>	117.48	117.51	117.31	117.94	117.75	117.98
<b>N(3)–C(15)–C(16)</b>	123.06	123.05	123.09	122.96	122.80	122.75
<b>C(15)–C(16)–C(17)</b>	119.62	119.64	119.51	119.90	119.60	119.76
<b>C(15)–C(16)–C(21)</b>	123.10	123.08	123.24	122.76	123.00	122.79
<b>C(19)–N(4)–C(22)</b>	120.10	120.09	120.16	119.82	120.25	120.21
<b>C(19)–N(4)–C(23)</b>	120.29	120.27	120.36	119.97	120.41	120.37
<b>R<sup>2</sup></b>	<b>0.75678</b>	<b>0.75551</b>	<b>0.76147</b>	<b>0.72633</b>	<b>0.75204</b>	<b>0.74494</b>

**C23H26N4S BİLEŞİĞİNİN KARARLILIĞININ VE DNA BAZLARI İLE ETKİLEŞİMİNİN ARAŞTIRILMASI**

**Tablo 1' in devamı**

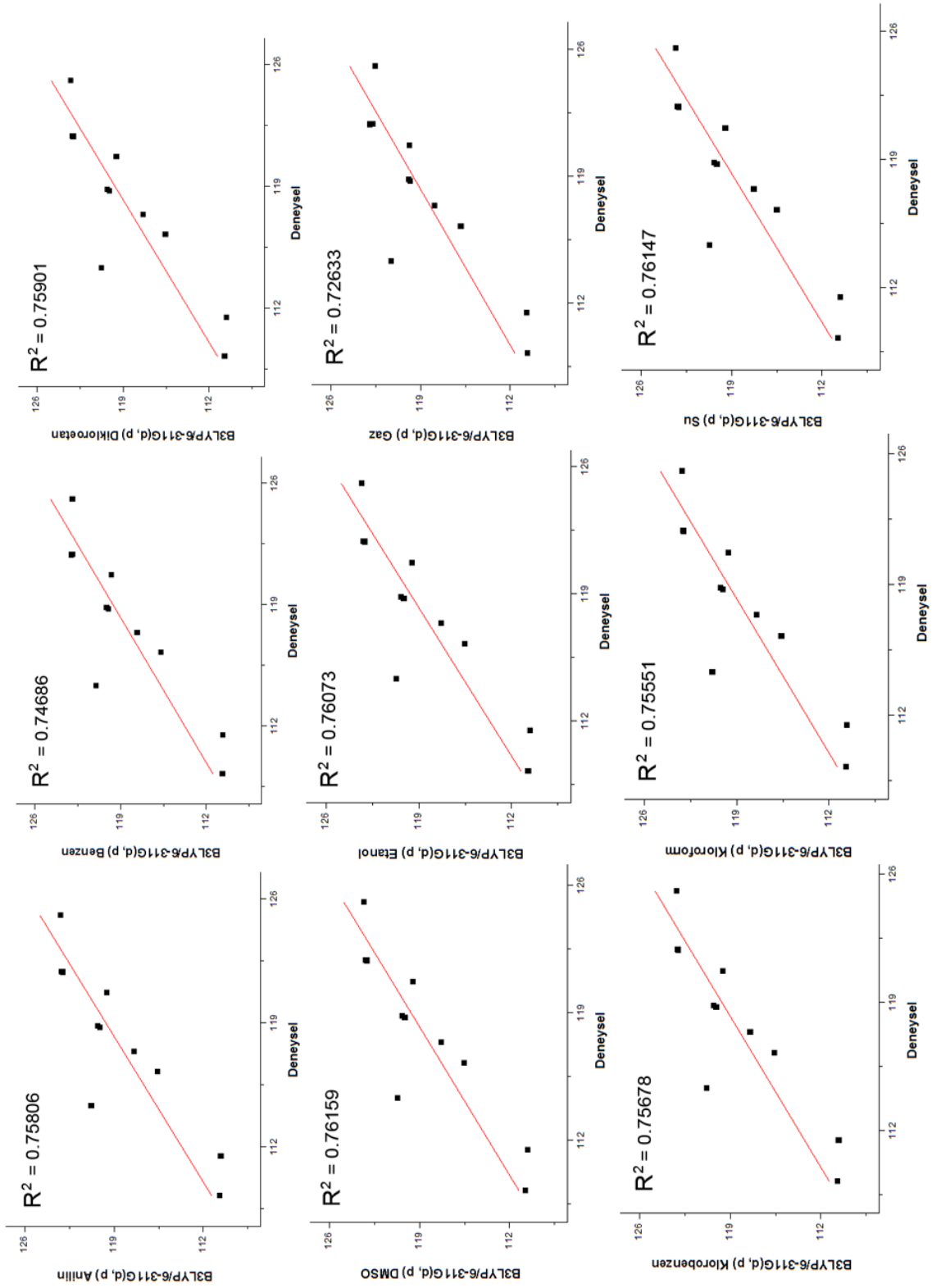
	<b>B3LYP 6-311G Dikloroetan</b>	<b>B3LYP 6-311G DMSO</b>	<b>B3LYP 6-311G Etanol</b>	<b>B3LYP 6-311G Kloro benzen</b>	<b>B3LYP 6-311G Kloroform</b>	<b>B3LYP 6-311G Su</b>	<b>B3LYP 6-311G Gaz</b>
<b>Bağ Uzunlukları (Å)</b>							
<b>N(1)–C(12)</b>	1.4106	1.4110	1.4109	1.4102	1.4101	1.4110	1.4078
<b>N(1)–C(14)</b>	1.3083	1.3087	1.3086	1.3079	1.3077	1.3087	1.3052
<b>S(1)–C(13)</b>	1.8270	1.8274	1.8273	1.8265	1.8264	1.8275	1.8241
<b>S(1)–C(14)</b>	1.8348	1.8357	1.8355	1.8341	1.8338	1.8359	1.8298
<b>N(2)–C(14)</b>	1.3613	1.3606	1.3608	1.3619	1.3622	1.3605	1.3663
<b>N(2)–N(3)</b>	1.3814	1.3825	1.3822	1.3804	1.3799	1.3826	1.3736
<b>N(3)–C(15)</b>	1.3008	1.3015	1.3012	1.3004	1.3003	1.3014	1.2981
<b>C(15)–C(16)</b>	1.4516	1.4514	1.4515	1.4518	1.4519	1.4514	1.4529
<b>N(4)–C(19)</b>	1.3813	1.3803	1.3806	1.3821	1.3825	1.3802	1.3878
<b>N(4)–C(22)</b>	1.4662	1.4668	1.4666	1.4656	1.4654	1.4668	1.4623
<b>N(4)–C(23)</b>	1.4667	1.4672	1.4670	1.4662	1.4660	1.4672	1.4631
<b>R<sup>2</sup></b>	<b>0.98208</b>	<b>0.98169</b>	<b>0.98185</b>	<b>0.98232</b>	<b>0.98239</b>	<b>0.98171</b>	<b>0.98325</b>
<b>Bağ Açıları (°)</b>							
<b>C(12)–N(1)–C(14)</b>	112.28	112.32	112.31	112.26	112.25	112.32	112.15
<b>C(12)–C(13)–S(1)</b>	111.29	111.27	111.27	111.30	111.31	111.27	111.39
<b>N(1)–C(14)–N(2)</b>	124.10	124.19	124.17	124.00	123.96	124.21	123.30
<b>N(1)–C(14)–S(1)</b>	114.97	114.91	114.93	115.02	115.04	114.90	115.31
<b>C(14)–N(2)–N(3)</b>	120.76	120.72	120.73	120.81	120.83	120.72	121.18
<b>N(2)–N(3)–C(15)</b>	117.71	117.64	117.66	117.78	117.81	117.63	118.37
<b>N(3)–C(15)–C(16)</b>	122.80	122.80	122.80	122.79	122.79	122.80	122.60
<b>C(15)–C(16)–C(17)</b>	119.58	119.52	119.54	119.62	119.64	119.52	119.95
<b>C(15)–C(16)–C(21)</b>	123.03	123.10	123.09	122.97	122.94	123.11	122.53
<b>C(19)–N(4)–C(22)</b>	120.25	120.27	120.26	120.24	120.24	120.27	120.17
<b>C(19)–N(4)–C(23)</b>	120.42	120.44	120.44	120.41	120.40	120.45	120.31
<b>R<sup>2</sup></b>	<b>0.75321</b>	<b>0.75286</b>	<b>0.75320</b>	<b>0.75136</b>	<b>0.75077</b>	<b>0.75293</b>	<b>0.73015</b>

# C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>S BİLEŞİĞİNİN KARARLILIĞININ VE DNA BAZLARI İLE ETKİLEŞİMİNİN ARAŞTIRILMASI



Şekil 4: C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>S moleküler yapının deneysel ve teorik bağ uzunlukları (Å)

# C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>S BİLEŞİĞİNİN KARARLILIĞININ VE DNA BAZLARI İLE ETKİLEŞİMİNİN ARAŞTIRILMASI



Şekil 5: C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>S moleküler yapının deneysel ve teorik bağ açıları (°)

# C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>S BİLEŞİĞİNİN KARARLILIĞININ VE DNA BAZLARI İLE ETKİLEŞİMİNİN ARAŞTIRILMASI

## 2.2. C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>S Bileşiğinin Tek Nokta Enerji Hesaplamaları

C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>S bileşiğinin moleküler yapısı optimize edildikten sonra, moleküler yapının kararlılığının araştırılması için tek nokta enerji hesabı yapılmıştır. YFT/B3LYP/6-311G ve YFT/B3LYP/6-311G(d, p) metotları ile moleküler yapıya tek nokta enerji hesabı yaptırılarak, moleküler yapının moleküler orbital enerjileri, dipol momentleri ve toplam enerjisi elde edilmiştir. Hesaplamalar hem gaz hem de dielektrik sabiti ve dipol momentleri birbirinden farklı organik çözücü ortamlarında yapılarak, çözücülerin moleküler yapının enerjisini nasıl etkilediği araştırılmıştır. Hesaplamalarda kullanılan organik çözücülerin dielektrik sabiti ve dipol momentleri, anilin  $\epsilon = 7.8$ ,  $\mu = 0.43$ ; benzen  $\epsilon = 2.27$ ,  $\mu = 0$ ; dikloroetan  $\epsilon = 10.36$ ,  $\mu = 1.86$ ; DMSO  $\epsilon = 46.7$ ,  $\mu = 3.9$ ; etanol  $\epsilon = 24.5$ ,  $\mu = 1.69$ ; klorobenzen  $\epsilon = 5.62$ ,  $\mu = 1.54$ ; kloroform  $\epsilon = 4.81$ ,  $\mu = 1.15$ ; su  $\epsilon = 80.1$ ,  $\mu = 1.82$  şeklinde verilebilir. Bir moleküler yapının elektronlarca işgal edilmiş en yüksek moleküler orbitali HOMO, elektronlarca işgal edilmemiş en düşük moleküler orbitali ise LUMO'dur. Bir moleküler sistemde HOMO-LUMO aralığı ne kadar düşük ise elektronların HOMO'dan LUMO'ya transferi o kadar kolay olmaktadır. Ayrıca bir moleküler sistemin toplam enerjisi ne kadar düşük olursa, moleküler sistem o kadar kararlıdır diyebiliriz. Kararlı moleküller düşük kimyasal reaktiviteye, yüksek kinetik kararlılığa sahiptirler yani başka moleküller ile kolay kolay reaksiyona girmezler. Tablo 2'de moleküler yapının farklı çözücü ortamlarından elde edilen enerjileri ve dipol moment değerleri verilmiştir.

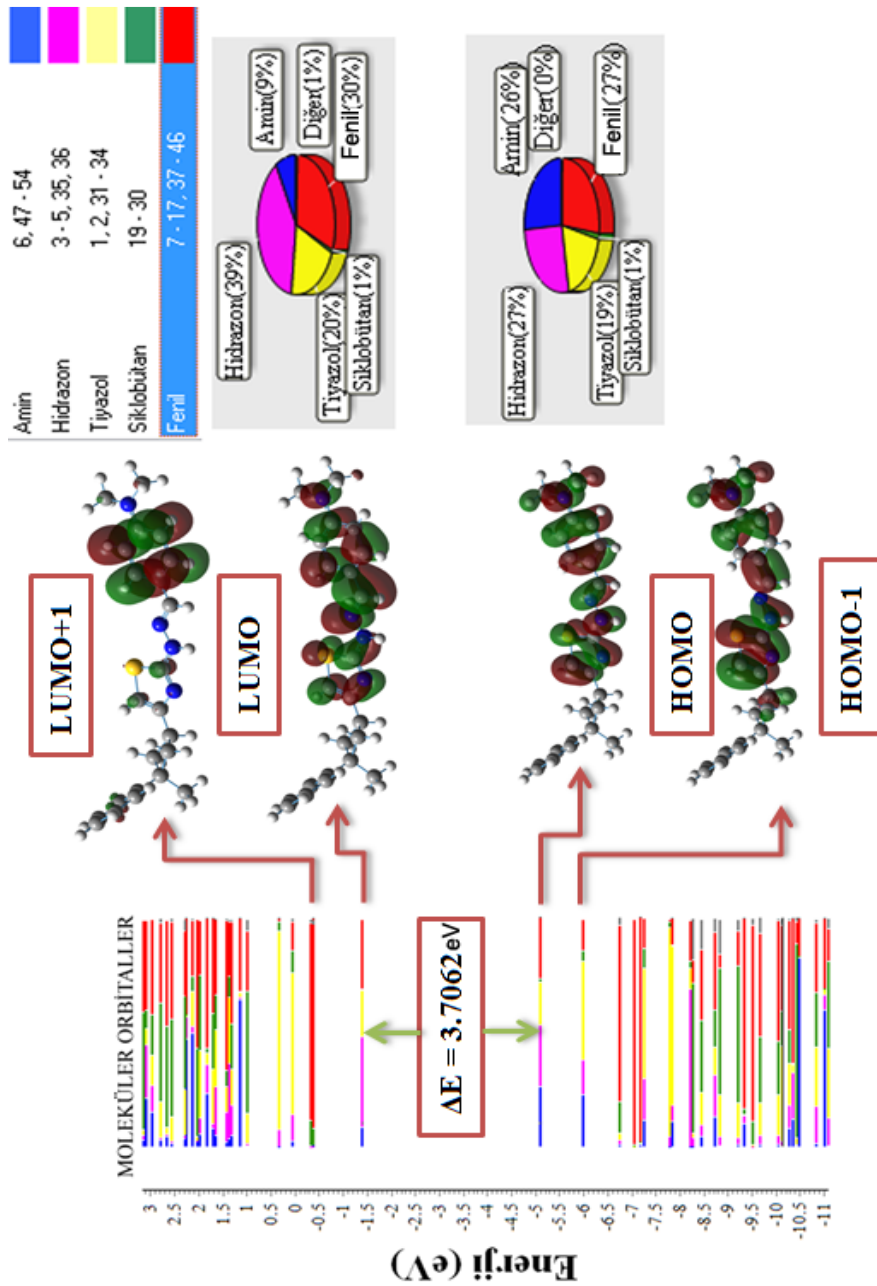
Tablo 2: Organik bileşiğin hesaplatılan moleküler orbital enerjileri

B3LYP	E <sub>HOMO</sub> (eV)	E <sub>LUMO</sub> (eV)	$\mu$ (D)	Toplam Enerji (a.u.)	$\Delta E$ (eV)
6-311G(d, p) Gaz	-4.9607	-1.9551	5.0775	-1509.53989	3.0056
6-311G(d, p) Benzen	-4.9974	-1.2509	5.9342	-1509.54589	3.7465
6-311G(d, p) Kloroform	-5.0350	-1.3051	6.4398	-1509.54980	3.7299
6-311G(d, p) Klorobenzen	-5.0431	-1.3168	6.5350	-1509.55057	3.7263
6-311G(d, p) Anilin	-5.0505	-1.3274	6.6175	-1509.55124	3.7231
6-311G(d, p) Dikloroetan	-5.0627	-1.3451	6.7503	-1509.55230	3.7176
6-311G(d, p) Etanol	-5.0809	-1.3709	6.9284	-1509.55386	3.7100
6-311G(d, p) DMSO	-5.0880	-1.3804	6.9849	-1509.55440	3.7076
6-311G(d, p) Su	-5.0913	-1.3851	7.0101	-1509.55464	3.7062
6-311G Gaz	-5.0216	-1.2596	5.2004	-1509.17505	3.7620
6-311G Benzen	-5.0630	-1.3388	6.0651	-1509.18193	3.7242
6-311G Kloroform	-5.1046	-1.4068	6.5672	-1509.18643	3.6978
6-311G Klorobenzen	-5.1136	-1.4213	6.6610	-1509.18731	3.6923
6-311G Anilin	-5.1218	-1.4340	6.7420	-1509.18809	3.6878
6-311G Dikloroetan	-5.1354	-1.4553	6.8723	-1509.18934	3.6801
6-311G Etanol	-5.1550	-1.4855	7.0495	-1509.19109	3.6695
6-311G DMSO	-5.1620	-1.4964	7.1102	-1509.19170	3.6656
6-311G Su	-5.1653	-1.5015	7.1384	-1509.19199	3.6638

Dielektrik sabiti, polarizite ile ilişkilendirilir, bir madde ne kadar polarize ise dielektrik sabiti o kadar yüksek olur. Tablo 2'den de görüldüğü gibi dielektrik sabiti giderek artan (yani polarlığı) çözücü ortamlarında moleküler yapının enerjilerinin ve dipol moment değerlerinin sayısal değerlerinde bir artış olduğu gözlenmiştir. Her iki metotta da yapılan hesaplamalar sonucunda su ortamında moleküler yapının daha düşük enerjiye sahip olduğunu yani bu ortamda yapının daha kararlı olduğunu söyleyebiliriz.

Şekil 6'da moleküler yapının moleküler orbital enerji seviyelerine atomik orbitallerin yüzde dağılımları, HOMO ve LUMO seviyelerine  $\pi$ -bağ ve  $\pi^*$ -anti bağ elektronlarının dağılımları verilmiştir.

## C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>S BİLEŞİĞİNİN KARARLILIĞININ VE DNA BAZLARI İLE ETKİLEŞİMİNİN ARAŞTIRILMASI



Şekil 6: Moleküler yapının B3LYP/6-311G(d, p) metodu ile hesaplatılan su ortamındaki moleküler orbital enerji seviyeleri ve yüzde dağılımları

Şekil 6'dan da görüldüğü gibi  $\pi$ -bağ ve  $\pi$ -anti bağ elektronları genel olarak hidrazon, tiyazol ve amin grubunun bağlı olduğu fenil halkası üzerinde yoğunlaşmıştır. HOMO enerji düzeyine en fazla katkı hidrazon, fenil, tiyazol ve amin grubunun atomik orbitallerinden gelirken, LUMO enerji düzeyine ise, daha çok hidrazon ve fenil grubunun atomik orbitallerinden katkı gelmektedir.

### 2.3. Moleküler Yapı ve DNA Bazları Arasındaki Etkileşim

Moleküler yapı ( $C_{23}H_{26}N_4S$ ), adenin, guanin, sitozin ve timin gibi DNA bazları YFT/B3LYP/6-311G(d, p) metodu ile taban durumda ve su ortamında önce optimize edilmiş daha sonra tek nokta enerji hesabı yapılarak küresel reaktiflik parametreleri (iyonizasyon potansiyeli (IP =

## C23H26N4S BİLEŞİĞİNİN KARARLILIĞININ VE DNA BAZLARI İLE ETKİLEŞİMİNİN ARAŞTIRILMASI

$-E_{\text{HOMO}}$ ), molekülden bir elektronu uzaklaştırmak için gerekli olan minimum enerjidir. Elektron ilgisi ( $EA = -E_{\text{LUMO}}$ ), moleküle bir elektron eklendiği zaman yükselen enerji miktarı olarak tanımlanır. Elektronegatiflik ( $\chi = (\text{IP} + EA)/2$ ), moleküldeki bir atomun elektronları çekme gücünü ifade etmektedir. Kimyasal potansiyel ( $\mu = -\chi$ ), elektronegatifliğin negatif değerine eşittir. Kimyasal sertlik ( $\eta = (\text{IP} - EA)/2$ ) ise, molekül içerisindeki yük transferinin engellenmesinin bir ölçüsüdür. Kimyasal sertlik değeri yüksek olan moleküllerin molekül içi yük transferi azdır veya hiç gerçekleşmemektedir (Pearson, 1989). Kimyasal yumuşaklık,  $S = 1/2\eta$  ve elektrofilisite indeksi ise  $\omega = \mu^2/2\eta$  dir (Pearson 1989)) hesaplanmıştır. Bu çalışmada, ECT (elektrofiliklik esaslı yük aktarma) yöntemi ve  $\Delta N$  (yük aktarma) parametreleri, moleküler yapı ve DNA bazları arasındaki etkileşimi belirlemek için kullanılan parametrelerdir. ECT ve  $\Delta N$  için gerekli formüller aşağıda verilmiştir.

Moleküler yapı ve DNA bazları arasındaki küresel etkileşimleri araştırmakta kullanılan bir parametre, sistem A'dan sistem B'ye aktarılan ve elektronların kesirli sayısını temsil eden  $\Delta N$  parametresidir (Parr 1989; Iczkowski 1961).

$$\Delta N = \frac{\mu_B - \mu_A}{2(\eta_A + \eta_B)} \quad 1)$$

Burada  $\mu_A$ ,  $\mu_B$  ve  $\eta_A$ ,  $\eta_B$  sırasıyla A ve B gibi iki sistemin kimyasal potansiyel ve kimyasal sertlikleridir. Eğer  $\Delta N < 0$  ise, yük A'dan B'ye (A elektron donörü gibi davranır) akar ve  $\Delta N > 0$  ise yük B'den A'ya akar (A elektron alıcısı olarak davranır). Küresel elektrofilikliğin tanımı ile ilişkili olarak, elektrofilin çevreden kabul edebileceği  $\Delta N_{\text{maks}}$  maksimum elektronik yük,

$$\Delta N_{\text{maks}} = -\mu / \eta \quad 2)$$

Bir sistemin elektrofilisite indeksi,  $\Delta N_{\text{maks}}$  cinsinden aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\omega = \mu^2 / 2\eta = (-\mu / 2)(-\mu / \eta) = \chi \Delta N_{\text{maks}} / 2 \quad 3)$$

Böylece,

$$\Delta N_{\text{maks}} = 2\omega / \chi = 2\omega X \quad 4)$$

Burada  $X = 1 / \chi$ .

A ve B gibi iki sistemin birbirine yaklaştığını düşünürsek eğer, aralarındaki yük aktarma miktarı elektrofiliklik açısından yazılabilir, yani elektrofiliklik temelli yük aktarma (ECT) aşağıdaki gibi yazılabilir.

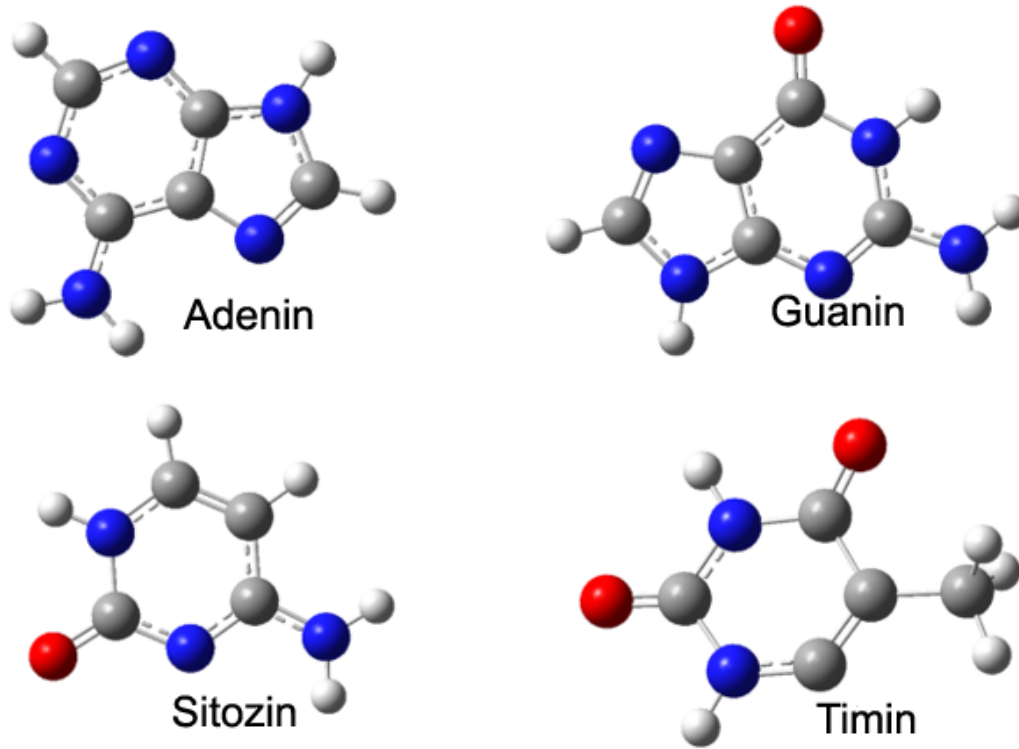
$$ECT = (\Delta N_{\text{maks}})_A - (\Delta N_{\text{maks}})_B = 2[\omega_A X_A - \omega_B X_B] \quad 5)$$

$ECT < 0$  ise, yük A'dan B'ye (A bir elektron donörü olarak işlev görür) akar ve  $ECT > 0$  ise yük B'den A'ya (A bir elektron alıcısı olarak davranır) akar. Eğer X ve Y gibi iki sistem bir araya getirilirse, bir reaksiyonda olduğu gibi kimyasal potansiyelin sabit değerleri ile tek bir sistem oluşturmaları gerekir. Negatif kimyasal potansiyel mutlak elektronegatiflik olarak adlandırılabilir ve elektronların daha az elektronegatif bir sistemden daha elektronegatif bir sisteme transferi her zaman vardır (Arslan, 2019).

Bu çalışmada, moleküler yapının DNA bazları ile etkileşimi hakkında bilgi edinmek için moleküler yapı ve DNA bazları arasındaki yük transfer miktarı,  $\Delta N$  ve ECT yöntemlerine dayanarak hesaplanmıştır. Şekil 7'de DNA bazlarının su ortamında optimize edilmiş, moleküler geometrileri verilmiştir.



## C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>S BİLEŞİĞİNİN KARARLILIĞININ VE DNA BAZLARI İLE ETKİLEŞİMİNİN ARAŞTIRILMASI



**Şekil 7: DNA bazlarının su ortamında taban durumda YFT/B3LYP/6-311G(d, p) yöntemi ile elde edilmiş moleküler geometrileri**

Tablo 3’de moleküler yapı ve DNA bazlarının su ortamında hesaplatılmış küresel reaktiflik parametreleri verilmiştir.

$\Delta N$  ve ECT’den elde ettiğimiz sonuçlara baktığımızda, ECT yöntemi ile elde edilen sonuçların daha tutarlı olduğunu söyleyebiliriz. Daha önce, bir molekülün elektronegatifliği ne kadar fazla ise elektronu çekme eğilimi o kadar fazladır demiştik. Aynı zamanda bir molekülün elektrofiliti indeksi ne kadar düşük ise o molekül nükleofilik özellik gösterir. Dolayısı ile DNA bazlarından elektrofiliti indeksi en düşük olan guaninin olduğunu söyleyebiliriz. Aynı zamanda ECT sonuçlarına baktığımızda moleküler yapının en fazla guanin bazı ile etkileştiğini söyleyebiliriz.

**Tablo 3: YFT/B3LYP/6-311G(d, p) metodu ile su ortamında hesaplatılan  $\chi$ ,  $\mu$ ,  $\eta$ , S,  $\omega$ ,  $\Delta N$  ve ECT değerleri (B: Molekül, A: DNA bazları)**

	Adenin	Guanin	Sitozin	Timin	C <sub>23</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> S
<b>E<sub>HOMO</sub> (eV)</b>	-6.2393	-5.8725	-6.5515	-6.8192	-5.0913
<b>E<sub>LUMO</sub> (eV)</b>	-0.8090	-0.4204	-0.9978	-1.1325	-1.3851
<b><math>\Delta E = E_{HOMO} - E_{LUMO}</math> (eV)</b>	-5.4303	-5.4521	-5.5537	-5.6867	-3.7062
<b>Toplam Enerji (a.u.)</b>	-467.45	-542.72	-395.06	-453.59	-1509.55
<b>IP (eV)</b>	6.2393	5.8725	6.5515	6.8192	5.0913
<b>EA (eV)</b>	0.8090	0.4204	0.9978	1.1325	1.3851
<b><math>\mu</math> (eV)</b>	-3.5241	-3.1464	-3.7746	-3.9758	-3.2382
<b><math>\chi</math> (eV)</b>	3.5241	3.1464	3.7746	3.9758	3.2382
<b><math>\eta</math> (eV)</b>	2.7151	2.7260	2.7768	2.8433	1.8531
<b>S (eV<sup>-1</sup>)</b>	0.1986	0.1834	0.1801	0.1758	0.2698
<b><math>\omega</math> (eV)</b>	2.4665	1.8156	2.5660	2.7789	2.8293
<b><math>\Delta N</math></b>	0.0313	-0.0100	0.0579	0.0785	
<b>ECT</b>	-0.3476	-0.5934	-0.3878	-0.3496	

# C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>S BİLEŞİĞİNİN KARARLILIĞININ VE DNA BAZLARI İLE ETKİLEŞİMİNİN ARAŞTIRILMASI

## 3. SONUÇLAR

Bu çalışmada yapısında tiyazol, fenil, siklobütan halkaları, hidrazon ve amin grubu bulunduran C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>S kapalı formülüne sahip organik bir bileşiğin moleküler yapısı YFT ile araştırılmıştır. Hem gaz hem de farklı çözücü ortamlarında yapılan geometrik optimizasyon ile, moleküler yapının deneysel geometrisine en yakın geometrisi elde edilmeye çalışılmıştır. Hem süperpozisyonlarına hem de regresyon analizi sonuçlarına bakıldığında B3LYP/6-311G(d, p) yöntemi ile bağ uzunluklarında anilin ortamından elde edilen sonuçların bağ açıları ise su ortamından elde edilen sonuçların deneysel parametreler ile daha uyumlu olduğunu söyleyebiliriz. Yapılan geometrik optimizasyondan sonra moleküler yapının tek nokta enerji hesabı yaptırılarak, dielektrik sabiti ve dipol momenti birbirinden farklı çözücü ortamlarında moleküler yapının enerjisinin nasıl etkilendiği araştırılmıştır. Sonuç olarak, daha polar çözücü ortamlarında moleküler yapının toplam enerjisinin düştüğü yani yapının daha kararlı duruma geçtiği gözlenmiştir. HOMO-LUMO enerji aralığı ise polar ortamın artması ile azalmıştır. Bu molekülün su ortamında diğer ortamlara göre başka bir molekül ile reaksiyona girmesi çok zayıftır diyebiliriz. HOMO ve LUMO enerji seviyelerine ise genelde katkının tiyazol, fenil ve hidrazon gruplarının atomik orbitallerinden geldiğini söyleyebiliriz. Tek nokta enerji hesabı ile hem moleküler yapının hem de DNA bazlarının su ortamında küresel reaktiflik parametreleri elde edilerek,  $\Delta N$  ve ECT yöntemi ile etkileşimleri araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre,  $\Delta N$  ve ECT yöntemlerinden elde edilen sonuçlar birbirinden farklı olmuş olsa bile ECT yöntemine göre, DNA bazlarından moleküler yapıya doğru bir yük transferinin olabileceğini hem elektrofiliti indeks hem elektronegatiflik hem de ECT değerlerinin negatif olmasından söyleyebiliriz. Ayrıca moleküler yapı ile DNA bazları arasındaki etkileşimin en fazla guanin bazı ile en az etkileşimin ise adenin bazı ile olduğunu söyleyebiliriz.

## 4. KAYNAKÇA

- Ahmedzade, M., Çukurovali, A., & Koparır, M. (2003). *J. Chem. Soc. Pak*, 25, 51.
- Bosan, W. S., Shank, R. C., MacEwen, J. D., Gaworski, C. L., & Newberne, P. M. (1987). *Carcinogenesis*, 8, 439.
- Coghi, L., Lanfredi, A. M. M., & Tripicchio, A. (1976). *J. Chem. Soc. Perkin. Trans.*, 2, 1808.
- Das, N. N., & Dash, A. C. (1995). *Polyhedron*, 14, 1221.
- Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H.P., Izmaylov, A. F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J. L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, J. A., Peralta, Jr., J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J. J., Brothers, E., Kudin K. N., Staroverov, V. N., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J. C., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J. M., Klene, M., Knox, J. E., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Martin, R. L., Morokuma, K., Zakrzewski, V. G., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Dapprich, S., Daniels, A. D., Farkas, Ö., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cioslowski, J., & Fox, D. J. (2009). *Gaussian 09*, Wallingford (CT, USA): Gaussian, Inc.
- Ghosh, S., & Bandyopadhyay, T. K. (1985). *Trans. Met. Chem.*, 10, 57.
- Guerriero, P., Tamburini, S., & Vigato, P. A. (1995). *Coord. Chem. Rev.*, 139, 17.
- Hadjipavlou-Litina, J. D., & Geronikaki, A. (1996). *Arzneim Forsch/ Drug. Res.*, 46, 805.
- Holla, B. S., Malini, K. V., Rao, B. S., Sarojini, B. K., & Kunari, N. S. (2003). *Eur. J. Med. Chem.*, 38, 313.
- Koparır, M., Cansız, A., Ahmedzade, M., & Çetin, A. (2004). *Heteroat. Chem.*, 15, 26.

## C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>S BİLEŞİĞİNİN KARARLILIĞININ VE DNA BAZLARI İLE ETKİLEŞİMİNİN ARAŞTIRILMASI

Kowalczyk, I., Bartoszak-Adamska, E., Jaskolski, M., Dega-Szafran, Z., & Szafran, M. (2010). *J Mol Struct* 976, 119.

Parr R. G., & Yang W (1989). *Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York.

Pearson, R. (1989). Absolute electronegativity and hardness: applications to organic chemistry, *J. Org.Chem.*, 54, 1423-1430.

Roberge, A., Gosselin, C., & Charbonneau, R. (1971). *Biochem. Pharmacol.* 20, 2231.

Rothgery, E. F. (2005). *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 5th ed.; Wiley: Hoboken, N. J.; 27, pp 22957.

Saprykina, V. A., Vinogradova, V. I., Ambartsumova, R. F., Ibragimov, T. F., & Shakhidoyatov, Kh. M. (2006). *Chem. Nat. Compd.*, 42, 4470.

Schmidt, E.W. (2001). *Hydrazine and its Derivatives: Preparation, Properties, Applications*, 2nd ed.; Wiley: Hoboken, N. J.

Shan, S., Xu, D.-J., Wu, J.-Y., & Chiang, M. Y. (2002). *Acta Crystallogr.*, E58, o1444.

Sreekala, R., & Yusuff, K. K. M. (1992). *React. Kinet. Catal. Lett.*, 48, 575.

Tarafder, M. T. H., Jin, K. T., Crouse, K. A., Ali, A. M., Yamin, B. M., & Fun, H.-K. (2002). *Polyhedron*, 21, 2547.

Tsapkov, V. I. (2002). *Russ. J. Gen. Chem.* 72, 276.

Waterfield, C. J., Asker, D. S., & Timbrell, J. A. (1997). *Chem. Biol. Int.*, 107, 157.

Williams, D. R. (1972). *Chem. Rev.*, 72, 203.

Yüksektepe, Ç., Saraçoğlu, H., Çalışkan, N., Yilmaz, I., & Cukurovali, A., (2010). *Bull. Korean Chem. Soc.*, Vol. 31, No. 12, 3553.

Zollinger, H. (1991). *Colour Chemistry Syntheses Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*, 2nd ed.; Weinheim: VCH

# EPİSAMMİK VE EPİLİTİK DİYATOME FLORASI ÜZERİNE BİR ARAŞTIRMA, SİNOP-TÜRKİYE

Elif Tezel Ersanlı<sup>1\*</sup>, Rıdvan Öztürk<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Sinop Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü

eersanli@sinop.edu.tr

\* Sorumlu Yazar

## 1. GİRİŞ

Akarsularda fiziksel koşullar ve iklim özellikleri sürekli değişmekte olup kendilerine özgü komüniteleri barındırırlar. Genellikle akarsuların ince kolları daha çok çalışılmaktadır, bunun sebebi ise örnekleme yapmanın daha kolay olmasıdır [1]. Ülkemizde iç sularımızda yapılan araştırmalarda akarsular göllere göre daha az çalışılmıştır. Bu çalışmaların daha az sayıda olmasının sebebi, akarsuların düzensiz su hacimleri ile özellikle zayıf kollarının periyodik çalışmalara uygun olmayışdır. Nehir ekosistemleri hem tüm havzanın durumundan hem de suyun akış süreçlerinden büyük ölçüde etkilenen oldukça kompleks sistemlerdir. Doğal ve antropojenik arazi kullanımı ve süreçleri su kalitesini etkiler. Nehir ve su havzasının koşullarının anlaşılması su kimyasının anlaşılmasına katkı sağlar. [2]. Kirlilik, su ekosistemleri için ciddi bir problemdir. Artılmadan suya deşarj edilen evsel ve endüstriyel atıklar, tarımsal faaliyetlerin bilinçsiz bir şekilde uygulanması, bitki örtüsünün tahrip olması ve dere havzasının bozulması gibi bazı dış etkiler suları doğrudan veya dolaylı olarak olumsuz yönde etkiler. Kirlilik çoğunlukla tür çeşitliliğinde bir azalmaya yol açmaktadır. Bu durum, akarsulardaki organizmaları ve ayrıca besin zincirinin son elemanı olan insanları olumsuz yönde etkilemektedir. Kirliliğin bu etkileri fiziksel, kimyasal ve biyolojik kriterler ile tespit edilir. Doğru sonuçlar ise sadece fizikokimyasal ve biyolojik faktörler birlikte değerlendirildiğinde elde edilir [3].

Diyatomlar hem sucul hem de karasal sistemlerde oldukça geniş yayılış alanına ve tür çeşitliliğine sahip mikroskobik organizmalardır. Fotosentetik olarak güneşten gelen enerjiyi karbon bakımından zengin moleküller yapmak için kullanırlar. Bu mikroskobik organizmalar hem ekolojik hem de biyolojik olarak sucul ekosistemlerde önemli bir rol oynamaktadır. Ayrıca bir su ekosisteminde besin zincirinin temelinde yer aldıklarından önemlidirler. Diyatomlar en yaygın olarak türler arasında değişen silisli hücre duvarları ile tanımlanır [4]. Diyatomelerin büyük bir kısmını (genellikle % 90-95) oluşturan bentik algler, sucul ekosistem büyük bir grubudur ve su kalitesinin izlenmesinde oldukça önemlidir [5]. Diyatomlar, herbivor organizmalar için bol ve kaliteli bir besin kaynağıdır. Sucul besin ağının yapısı ve fonksiyonunda önemli rol oynayabilirler [6]. Diyatomeler su kimyasında meydana gelen değişimlere karşı çok hassastırlar, bu nedenle su kimyasında meydana gelen değişimlerin önceden anlaşılmasında iş görürler [7,8].

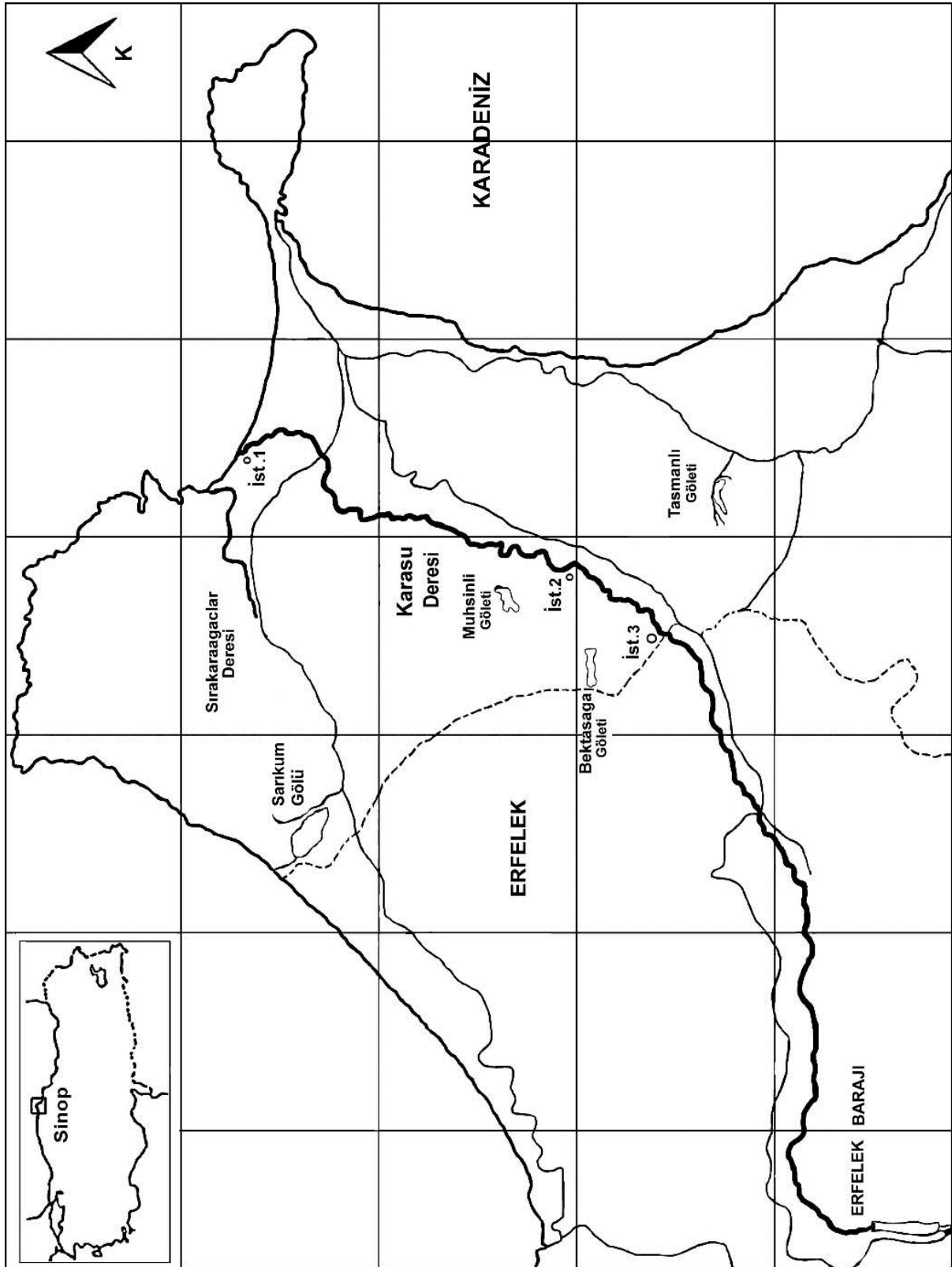
Bu çalışma, Karasu Deresi'nin epilitik ve episammik diyatome florasını ortaya koymak, suyun fizikokimyasal özelliklerini ve kirlilik durumunu tespit etmek, derenin ekolojik durumu ile ilgili çalışmalara katkı sağlamak amacıyla yapılmıştır.

## 2. MATERYAL VE METHOD

Sinop ili, Türkiye'nin en kuzeyinde 41,2-43,5 paralelleri ve 34,5-35,5 meridyenleri arasında yer almaktadır. Orta Karadeniz Bölgesi'nde, Boztepe Yarımadası'na kurulmuş olup, batısı Kastamonu, güneyi Çorum, güney doğusu Samsun ve kuzeyi Karadeniz ile çevrilidir [9]. İlin toplam alanı 5862

## EPİSAMMİK VE EPİLİTİK DİYATOME FLORASI ÜZERİNE BİR ARAŞTIRMA, SİNOP-TÜRKİYE

km<sup>2</sup>'dir. Sinop yarımadasının esas kütlesi, andezit konglomeralar, andezitler ve bazaltlardan oluşan volkanik bir yapıdır. Bunun üzerinde, silisli grenlerden oluşan bir şerit bulunmaktadır [10].



Şekil 1: Karasu Deresi örnekleme istasyonları [22]

## EPİSAMMİK VE EPİLİTİK DİYATOME FLORASI ÜZERİNE BİR ARAŞTIRMA, SİNOP-TÜRKİYE

Sinop ilindeki toplam akarsu yüzeyi 1220 ha'dır. Karasu, Aksaz-Karagöl Sulak Alanındaki en büyük ve en önemli akarsu havzasıdır. Karasu Deresi'nin kaynağı Küre Dağları'ndaki Gündüzlü ormanlarıdır. Akarsu havzasını oluşturan alüvyon materyalinin yüksek geçirgenliğe sahip olmasından dolayı, dere toprağın altına girer ve akışı boyunca birçok noktada tekrar ortaya çıkar. Karasu Deresi, Aksaz-Karagöl Sulak Alanının doğu sınırını oluşturur ve kıvrımlı bir nehir karakterine sahiptir. Sinop'un batısından denize akar [11].

Karasu Deresi'nin diyatome florasını ve fizikokimyasal parametrelerini incelemek için üç istasyon seçilmiştir (Şekil 1). İstasyon 1'de (İst.1) episammik inceleme, istasyon 2'de (İst.2) ve 3'te (İst.3) epilitik inceleme yapılmıştır. Birinci istasyon, akarsuyun doğu kısmına yakındır, dip kısım kumla kaplıdır ve etrafta ağaç yoktur. İkinci istasyonun etrafında ağaçlar vardır ve tabanı taşlarla kaplıdır. Üçüncü istasyon, Erfelek İlçesi'ne yakın ve dip kısmı taşlarla kaplıdır. Bu istasyona kanalizasyon akışı vardır ve istasyonun çevresinde tarım arazileri bulunmaktadır. Diyatome örnekleri Mayıs 2013 ile Nisan 2014 arasında aylık olarak toplanmıştır. Episammik (İst.1) ve epilitik diyatome (İst.2 ve İst.3) taksonların sıklık değerleri Tablo 1'de verilmiştir.

Sıcaklık, pH, oksidasyon redüksiyon potansiyeli (ORP), çözülmüş oksijen ve iletkenlik değerleri örnekleme esnasında Hach Lange HQ40D model cihaz ile ölçülmüştür. Nitrit (NO<sub>2</sub>), amonyak (NH<sub>3</sub>), toplam sertlik, fosfor ve organik madde analizleri laboratuvarında Apha, Awwa, Wef [12] metoduna göre yapılmıştır. Nitrat (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) ve silika testleri Merck kitleri ile yapılmıştır.

Diyatome yüzeyindeki organik maddeleri temizlemek ve duvar yapılarını görünür hale getirmek için örneklere eşit hacimli (1:1) nitrik asit (HNO<sub>3</sub>) eklenmiş ve çözeltinin rengi sarıdan yeşile değişinceye kadar potasyum dikromat eklenmiştir (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>). Çözelti daha sonra numune hacmi üçte birine ulaşana kadar kaynatılmıştır [12].

Elde edilen verilere Shannon-Wiener Diversite İndeksi (H') [13] ve Simpson Diversite İndeksi (1-λ') [14] uygulanmıştır. Analizler Primer 5.0 programı [15] ile yapılmıştır. Algleri tanımlamak için Hartley [16], Krammer ve Lange-Bertalot [17, 18, 19, 20] literatürleri kullanılmış ve isim güncellemeleri ve sistematik grupları düzenlemek için AlgaeBase veritabanı kullanılmıştır [21]. Diyatomelerin sayımı ve tanımlanması Leica DM500 marka mikroskop ile yapılmıştır.

### 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Karasu Deresi'nin epilitik ve episammik diyatome florası ve fizikokimyasal parametreleri Mayıs 2013 ile Nisan 2014 tarihleri arasında incelenmiş ve diyatome florasında toplam 30 takson bulunmuştur. *Cymbella affinis*, *Staurosira venter* ve *Fragilariforma virescens* birinci istasyonda ekseriya mevcut olarak bulunmuştur. *Cymbella affinis* ikinci istasyonda çoğunlukla mevcut olurken, üçüncü istasyonda devamlı mevcut olmuştur. *Fragilariforma virescens* ikinci ve üçüncü istasyonlarda çoğunlukla mevcut olarak bulunmuştur. *Gomphonema olivaceum* birinci istasyonda bazen mevcut, ikinci istasyonda çoğunlukla mevcut, üçüncü istasyonda devamlı mevcut olmuştur. *Achnanthes ventralis* ve *Gyrosigma acuminatum* birinci istasyonda bazen mevcut olarak kaydedilmiştir. *Cymbopleura subaequalis* ikinci istasyonda nadiren mevcut olurken, *Sellaphora vitabunda* üçüncü istasyonda nadiren mevcut olmuştur. *Cymbella amphioxys* ve *Nitzschia tryblionella* tüm istasyonlarda ekseriya mevcut olurken *Surirella minuta* ve *Navicula menisculus* bazen mevcut olmuşlardır. *Tabularia fasciculata* birinci istasyonda bazen mevcut olurken ikinci istasyonda ekseriya mevcut, üçüncü istasyonda çoğunlukla mevcut olarak kaydedilmiştir. *Gomphonema truncatum* üçüncü istasyonda nadiren mevcut olurken, *Cocconeis scutellum* birinci istasyonda, nadiren, ikinci ve üçüncü istasyonda bazen mevcut olmuştur (Tablo 1).

*Cyclotella cyclopuncta* (Temmuz, 2013) % 42 ile ve *Sellaphora bacillum* (Kasım, 2013) ise % 48 ile episammik diyatome florasında dominant türler olmuşlardır. *Hantzschia amphioxys*, *Staurosira venter* ve *Tabularia fasciculata* % 33 ile Mart (2014) ayında dominant olmuştur. *Tabularia fasciculata* episammik diyatome florasında % 23 ile %33 arasında değişen oranlarda kaydedilmiştir.

## EPİSAMMİK VE EPİLİTİK DİYATOME FLORASI ÜZERİNE BİR ARAŞTIRMA, SİNOP-TÜRKİYE

*Cymbella amphioxys* % 8 ile % 25 arasında değişen oranlarda gözlenirken, Nisan (2014) ayında sayıca attığı tespit edilmiştir. *Craticula submolesta* sadece Temmuz (2013) ayında kaydedilmiştir. *Fragilaria lata* sadece Ekim (2013) ayında gözlenirken, *Gomphonema angustum* sadece Ağustos (2013) ayında kaydedilmiştir. *Cymbella affinis* (% 4-9) ve *Synedra ulna* (% 5-9) çalışma periyodu boyunca gözlenmiş ancak sayısal olarak önemli değişiklikler göstermemiştir.

*Gomphonema olivaceum* Nisan (2014)'da % 75 ile ve Mayıs (2013)'da % 43 ile epilitik diyatome florasında dominant olmuştur. *Cymbella affinis* % 39 ile Ekim (2013) ayında ve *Gomphonema angustatum* % 22 ile Ağustos (2013) ayında yüksek sayılarda kaydedilmiştir. *Achnanthes ventralis* ve *Diploneis didyma* sadece Mart (2014) ayında kaydedilmiştir. Araştırma periyodu süresince *Cymbopleura subaequalis* sadece Ekim (2013) ayında kaydedilirken *Hantzschia amphioxys* sadece Ağustos (2013)'ta gözlenmiştir. *Fragilariforma virescens* (% 4-14) ve *Nitzschia tryblionella* (% 4-11) kantitatif olarak önemli değişiklikler göstermemişlerdir.

*Cyclotella cyclopuncta* % 45 ile (Haziran, 2013), *Gomphonema olivaceum* % 58 ile (Nisan, 2014) ve *Cymbella affinis* % 62 ile (Ağustos, 2013) üçüncü istasyonda epilitik örneklerde dominant olmuşlardır. *Cymbella affinis* % 9 ile % 62 arasında değişen oranlarda bulunurken, ilkbaharda sayıca arttığı gözlenmiştir. *Gomphonema olivaceum* ilkbaharda sayıca artan diğer bir takson olmuştur. *Cyclotella cyclopuncta* (% 4-45) ikbahar sonlarında ve yaz boyunca tespit edilirken, yaz sonunda sayıca azaldığı gözlenmiştir. *Craticula submolesta* ve *Meridion circulare* Haziran (2013)'da gözlenirken, *Achnanthes ventralis* Mart (2014) ve *Sellaphora vitabunda* Ekim (2013) ayında kaydedilmiştir. *Fragilariforma bicapitata* ve *Pinnularia microstauron* örnekleme periyodu süresince % 3 ile % 5 arasında tespit edilmiş, sayısal olarak önemli olmamışlardır.

**Tablo 1: Karasu Deresi'nde tespit edilen episammik (İst.1) ve epilitik diyatome (İst.2, İst.3) taksonları ve frekans değerleri (% 100-81devamlı mevcut, % 80-61 çoğunlukla mevcut, % 60-41 ekseriya mevcut, % 40-21 bazen mevcut, % 20-1 nadiren mevcut)**

ORGANİZMA	İst.1	İst.2	İst.3
<i>Achnanthes ventralis</i> (Krasske) Lange-Bertalot	25	-	-
<i>Aneumastus tuscula</i> (Ehrenberg) D.G. Mann & A.J. Stickle	25	8	8
<i>Bacillaria paxillifera</i> (O.F. Müller) T. Marsson	25	42	17
<i>Cocconeis scutellum</i> Ehrenberg	8	25	33
<i>Craticula submolesta</i> (Hustedt) Lange-Bertalot	8	-	8
<i>Cyclotella cyclopuncta</i> Håkansson & J.R. Carter	25	25	33
<i>Cymbella affinis</i> Kützing	58	67	83
<i>Cymbella amphioxys</i> Cleve	50	42	58
<i>Cymbopleura subaequalis</i> (Grunow) Krammer	-	8	-
<i>Diploneis didyma</i> (Ehrenberg) Ehrenberg	17	8	-
<i>Fragilaria lata</i> (Cleve-Euler) Renberg	8	-	8
<i>Fragilariforma bicapitata</i> (Mayer) D.M. Williams	8	33	50
<i>Fragilariforma virescens</i> (Ralfs) D.M. Williams & Round	50	67	75
<i>Gomphonema angustatum</i> (Kützing) Rabenhorst	17	33	42
<i>Gomphonema angustum</i> C. Agardh	8	-	-
<i>Gomphonema olivaceum</i> (Hornemann) Brébisson	33	67	92
<i>Gomphonema truncatum</i> Ehrenberg	-	-	17
<i>Gyrosigma acuminatum</i> (Kützing) Rabenhorst	33	-	-
<i>Hantzschia amphioxys</i> (Ehrenberg) Grunow	25	8	-

## EPİSAMMİK VE EPİLİTİK DİYATOME FLORASI ÜZERİNE BİR ARAŞTIRMA, SİNOP-TÜRKİYE

<i>Meridion circulare</i> (Greville) C. Agardh	17	-	8
<i>Navicula menisculus</i> Schumann	17	17	33
<i>Nitzschia tryblionella</i> Hantzsch	42	42	50
<i>Parlibellus crucicula</i> (W. Smith) Witkowski, Lange-Bertalot & Metzeltin	33	25	50
<i>Pinnularia microstauron</i> (Ehrenberg) Cleve	25	50	33
<i>Sellaphora bacillum</i> (Ehrenberg) D.G. Mann	25	-	17
<i>Sellaphora vitabunda</i> (Hustedt) D.G. Mann	-	-	8
<i>Staurosira venter</i> (Ehrenberg) Cleve & Moeller	58	25	50
<i>Surirella minuta</i> Brébisson	17	33	33
<i>Synedra ulna</i> (Nitzsch) Ehrenberg	33	25	42
<i>Tabularia fasciculata</i> (C. Agardh) D.M. Williams & Round	25	42	75

Karasu Deresi suyu fizikokimyasal parametreleri Ersanlı ve Öztürk'ün diğer bir çalışmasında dört istasyonda ölçülürken [22], bu çalışmada, diyatom örneklerinin toplandığı üç istasyonda fizikokimyasal parametreler değerlendirilmiştir (Tablo 2).

Sıcaklık fotosentez kontrolünde önemli bir faktördür. Bir akarsudaki sıcaklığın değişimi hava sıcaklığı, suyun akış hızı, su hacmi, derinlik ve yapısal değişiklikleriyle ilişkilidir [23]. Çalışma süresince en yüksek sıcaklık birinci istasyonda Temmuz (2013) ayında 29.9 °C, en düşük sıcaklık ise üçüncü istasyonda Aralık 2013'te 6.6 °C olarak ölçülmüştür. Karasu Deresi'nde ortalama sıcaklık 17.6 °C olarak tespit edilmiştir. Türkiye Su Kirliliği Kontrol Kriterlerine göre dere suyu I. sınıf (yüksek kalitede su grubu) sular grubundadır [24].

Çözünmüş oksijen, akarsularda biyolojik yaşam için en önemli faktörlerden biridir. Akarsudaki oksijen miktarı, su yüzeyinin oksijenle olan temasına, kimyasal ve mikrobiyal süreçlere, fotosentetik organizmalara ve oksijen tüketimine göre değişir [25]. Çözünmüş oksijen değeri 11.8 mg/L (Şubat 2014, ist.2) ile 5.4 mg/L (Temmuz 2013, ist.1) arasında değişmiştir. Hem [26], çözünmüş oksijen konsantrasyonunun kışın daha yüksek konsantrasyonlarda ve yazın daha düşük konsantrasyonlarda olduğunu, çünkü daha soğuk suların daha fazla oksijen tutma kapasitesine sahip olduğu belirtmiştir. Karasu Deresi üzerinde yapılan araştırma çözünmüş oksijen konsantrasyonunun mevsimlere göre değiştiğini ve yazın düşük, kışın yüksek olduğunu göstermiştir.

Suda pH miktarı oksijen üretimi ve karbondioksit tüketimi ile değişir [27]. Çalışma süresince pH değerleri 6.4 ile 8.2 arasında değişmiştir. Su Kirliliği Kontrol Kriterlerine göre, pH açısından su II. sınıf sular grubundadır (daha az kirlenmiş su).

İletkenlik değeri 894.0 µS/cm (Ağustos, 2013, ist.1) ile 296.0 µS/cm (Temmuz, 2013, ist.3) arasında kaydedilmiştir. Ortalama sertlik değerleri ise 28.5 FS° olarak belirlenmiştir. Karasu Deresi suyu orta sert sular grubundadır [28].

Sucul ekosistemlerde, oksidasyon redüksiyon potansiyeli suyun kendini yenileme ve temizleme potansiyelini gösterir. Aynı zamanda inorganik bileşenlerin organik bileşenlere dönüştürülme hızını da gösterir [29,30]. En yüksek ORP değeri Ağustos (2013) ayında birinci istasyonda 274.5 mV, en düşük değer Ekim (2013)'de üçüncü istasyonda 111.5 mV olarak ölçülmüştür. Ortalama ORP değeri 157.4 mV olarak bulunmuştur. Bu düşük ORP değeri, dere suyunun kendi kendini yenileme potansiyelinin düşük olduğunu göstermektedir. Fosfor, fitoplankton için sınırlayıcı bir faktördür. Sucul ortamda antropojenik etkilerle artan fosfor fitoplanktonun aşırı çoğalmasına neden olur [31].

Araştırma periyodu boyunca fosfor değeri, 0.2 mg/L (Ocak 2014, İst.3) ve 4.6 mg/L (Temmuz 2013, İst.2) arasında değişmiştir. Ortalama fosfor oranı 0,9 mg/L olup, Türkiye Su Kirliliği Kontrol Kriterlerine göre IV. sınıf (çok kirli su) sular grubunda olarak belirlenmiştir.



## EPİSAMMİK VE EPİLİTİK DİYATOME FLORASI ÜZERİNE BİR ARAŞTIRMA, SİNOP-TÜRKİYE

En yüksek organik madde miktarı Ağustos'ta (2013) 1. İstasyonda 10.4 mg/L olarak ölçülürken, en düşük organik madde Şubat (2014) ayında 1.0 mg/L olarak ölçülmüştür. Azot, suda amonyum, nitrit, nitrat ve amonyak formlarında bulunabilir. Karasu Deresi'nde ortalama amonyak, nitrit ve nitrat değerleri sırasıyla 190.6 mg/L, 0.01 mg/L ve 0.02 mg/L olarak ölçülmüştür. Dere suyu, nitrit değerine göre II. sınıf (daha az kirlenmiş su) ve nitrat değerine göre I. sınıf sular grubundadır.

**Tablo 2: İstasyonlarda ölçülen fizikokimyasal parametrelerin minimum, maksimum, ortalama ve standart sapma değerleri**

	Minimum	Maksimum	Ortalama	Standart
Sıcaklık (°C)	6.6	29.9	17.6	6.3
Çözünmüş oksijen (mg/L)	5.4	11.8	9.1	1.3
İletkenlik (µS/cm)	296.0	894.0	435.6	112.0
ORP (mV)	111.5	274.5	157.4	33.9
pH	6.4	8.2	7.4	0.5
NH <sub>3</sub> (mg/L)	7.7	911.2	190.6	211.3
NO <sub>2</sub> (mg/L)	0.00	0.04	0.01	0.01
NO <sub>3</sub> (mg/L)	0.00	0.07	0.02	0.02
P (mg/L)	0.2	4.6	0.9	1.0
Toplam Sertlik (FS°)	8.0	48.0	28.5	9.0
Organik madde (mg/L)	1.0	10.4	4.2	2.3
Si (mg/L)	1.8	4.4	2.8	0.7

Shannon-Wiener Diversite İndeksi (H') değeri 0.0 ile 3.7 arasında değişmiştir. Ortalama indeks değeri 2.2 olarak bulunmuştur. Bu değerlere göre Karasu Deresi suyu orta derecede kirlidir [32]. Simpson Diversite İndeksinden (1-λ') elde edilen değerler çalışma süresince 0.5 ile 0.9 arasında değişmiştir. Sonuçlar, çeşitliliğin azaldığını ve organizma sayısının Nisan (2014) ayında ikinci ve üçüncü istasyonlarda arttığını göstermiştir.

Sonuç olarak; Karasu Deresi'nin epilitik ve episammik diyatome florası ve suyunun fizikokimyasal özellikleri incelenmiştir. Karasu Deresi'nde toplam 30 diyatome taksonu tespit edilmiştir. Diyatome florasında *Gomphonema olivaceum*, *Cymbella affinis* ve *Fragilariforma virescens* hakim türler olmuşlardır. *Achnanthes ventralis*, *Gomphonema angustum* ve *Gyrosigma acuminatum* episammik florada tespit edilirken, epilitik florada görülmemiştir. Bununla birlikte *Cymboplectra subaequalis* ve *Sellaphora vitabunda* ise episammik örneklerde gözlenmemiştir. Su sıcaklığı mevsime göre değişmiş, çözünmüş oksijen miktarı değişen sıcaklıkla ters orantılı olarak tespit edilmiştir. Dere suyu hafif alkali özellikte olup, orta sert sular grubunda yer almaktadır. Oksidasyon reduksiyon potansiyeli değerlerine göre dere suyunun kendini yenileme potansiyeli düşüktür. Shannon-Wiener Çeşitlilik İndeksi (H') dere suyunun orta derecede kirli sular grubunda olduğunu göstermiştir. Ülkemiz Su Kirliliği Kontrol Kriterleri dikkate alındığında, ortalama su sıcaklığı, pH, çözünmüş oksijen ve nitrat değerlerine göre dere suyu, I. sınıf sular grubunda (yüksek kaliteli su); ortalama nitrit değerine (daha az kirlenmiş su) göre II. sınıf sular grubunda, ortalama fosfor değerine (ağır kirli su) göre ise IV. sınıf sular grubunda yer almaktadır.

## 4. KAYNAKÇA

- [1] Roth, R. "Freshwater aquatic biomes". Greenwood Press, USA, 264 p., 2009.
- [2] D. Vrebos, O. Beauchard and P. Meire, "The impact of land use and spatial mediated processes on the water quality in a river system", *Science of the Total Environment*, vol. 601-602, pp. 365-373. Dec. 2017.
- [3] V. Yıldırım and A. Tanrıku, "The Epipellic Algae and Physicochemical Properties of Dicle River (Diyarbakır)", *E-Journal of New World Sciences Academy*, vol. 6, no. 2, pp. 53-62, Mar. 2011.

## EPİSAMMİK VE EPİLİTİK DİYATOME FLORASI ÜZERİNE BİR ARAŞTIRMA, SİNOP-TÜRKİYE

- [4] R. Richardson-Coy, R. Teed. "Diatom Identification Handbook for the Glen Helen Nature Preserve", Yellow Springs, Ohio, Conference: 47th Annual Meeting of the Geological Society of America's North-Central Section, 2013.
- [5] É. Ács, K. Szabó, B. Tóth and K. T. Kiss, "Investigation of benthic algal communities, especially diatoms of some Hungarian streams in connection with reference conditions of the water framework directives", *Acta Botanica Hungarica*, vol. 46, no. 3-4, pp. 255-277, Jul. 2004.
- [6] R. I. Hall and J. P. Smol, The Diatoms: Ed: E. F. Stoermer, J. P. Smol, *Applications for the Environmental and Earth Sciences*, Cambridge University Press, Cambridge, 484 p., 2004.
- [7] S. C. Fritz, S. Juggins and R. W. Battarbee, "Diatom assemblages and ionic characterization of lakes of the northern Great Plains, NA: A tool for reconstructing past salinity and climate fluctuations", *Canadian Journal Fisheries Aquatic Sciences*, vol. 50, no. 9, pp. 1844-1856, Apr. 1993.
- [8] J. R. Yang and M. Dickman, "Diatoms as indicators of lake trophic status in central Ontario, Canada", *Diatom Research*, vol. 8, no. 1, pp. 179-193, 1993.
- [9] ÇOB (T. C. Çevre ve Orman Bakanlığı). Sinop ili, 2006 yılı çevre durum raporu, Sinop. 182 s., 2006.
- [10] O. Görgün. "Okuduklarım, Gördüklerim ve Duyduklarım Sinop". Sinop Belediyesi Kültür Yayınları:4, Sinop, 291 s., 2010.
- [11] OSIB, Ministry of Forestry and Water Management, General Directorate of Nature Protection and National Parks, Biodiversity Research of Aksaz, Karagol Wetlands, X. District Office, Sinop Provincial Directorate, 202 p., 2012.
- [12] Apha, Awwa, Wef, Standard methods for the examination of water & wastewater, 21st ed. USA, Port City Press, 2005.
- [13] C. E. Shannon and W. Wiener, The Mathematical Theory of Communication, University of Illinois Press, Urbana, 296 p., 1949.
- [14] E. H. Simpson, "Measurement of Diversity", *Nature*, vol. 163, p 688, Apr. 1949.
- [15] Anonymous, Primer-E for Windows Version 5.2.9. 2002.
- [16] B. Hartley, An Atlas of British Diatoms. England: Biopress Ltd. 1996.
- [17] K. Krammer and H. Lange-Bertalot, 3. *Bacillariophyceae*. Centrales, Fragilariaceae, Eunoticeae, Süßwasserflora Von Mitteleuropa. Stuttgart, New York: Gustav Fischer Verlag. 1991a.
- [18] K. Krammer and H. Lange-Bertalot, 4. *Bacillariophyceae*. Achnantheaceae, Kritische Ergänzungen Zu Navicula (Lineolatae) Und Gomphonema Gesamtliteraturverzeichnis, Süßwasserflora Von Mitteleuropa. Stuttgart, New York: Gustav Fischer Verlag 1991b.
- [19] K. Krammer and H.Lange-Bertalot, *Bacillariophyceae*. 1. Naviculaceae, Süßwasserflora Von Mitteleuropa. Stuttgart, New York: Gustav Fischer Verlag. 1999a.
- [20] K. Krammer and H. Lange-Bertalot, *Bacillariophyceae*. 2. Bacillariaceae, Epithemiaceae, Surirellaceae, Süßwasserflora Von Mitteleuropa. Stuttgart, New York: Gustav Fischer Verlag. 1999b.
- [21] M. D. Guiry and G. M. Guiry, Algaebase worldwide electronic publication. National University of Ireland, Galway. 2016, Website <http://www.algaebase.org>.
- [22] T. E. Ersanlı and R. Öztürk, "Ecological and statistical evaluation of algal flora and water quality of Karasu Stream", *KSU Journal of Natural Sciences*, vol. 20, no. 3, pp. 193-200, Aug. 2017.
- [23] I. R. Davison, "Environmental effects on algal photosynthesis: temperature", *Journal of Phycology*, vol. 27, no. 1, pp. 2-8, Feb. 1991.
- [24] Anonymous, "Turkish Water Pollution Control Criteria", Official Gazette of the Republic of Turkey, 2008, Issue no 25687.

## EPİSAMMİK VE EPİLİTİK DİYATOME FLORASI ÜZERİNE BİR ARAŞTIRMA, SİNOP-TÜRKİYE

- [25] R. J. Williams and D. B. Boorman, “Modelling in-stream temperature and dissolved oxygen at sub-daily time steps: An application to the River Kennet, UK”, *Science of the Total Environment*, 423, pp. 104-110, Apr. 2012.
- [26] J. D. Hem, “Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water, U.S”, *Geological Survey Water-Supply*, pp. 254-263, 1985.
- [27] H. T. Odum, “Primary production in flowing waters”, *Limnology and Oceanography*, vol. 1, no. 2, pp. 102-117, 1956.
- [28] Ö. Egemen and U. Sunlu, *Water Quality Course Book*. Ege University, Faculty of Fisheries, No: 4, 1999.
- [29] R. G. Wetzel, *Limnology*. Saunders College Publishing, 2. Press, 760 p., 1983.
- [30] A. J. Horne and C. R. Goldman, *Limnology*. McGraw-Hill, 2. Press, 576 p., 1994.
- [31] W. Lampert and U. Sommer, *Limnoecology the ecology of lakes and streams*. Oxford University Press, New York, 324 p., 2007.
- [32] J. L. Wilhm and T. C. Dorris, “Biological parameters of water quality criteria”, *Bioscience*, vol. 18, no. 6, pp. 477-481, Jun. 1968.

# AĞIRLIKLI CAMPANATO UZAYLARI VE BU UZAYLAR ÜZERİNDE BAZI EŞİTSİZLİKLER

Ferit Gürbüz

Hakkari Üniversitesi Eğitim Fakültesi Matematik ve Fen Bilimleri Eğitimi Bölümü  
Matematik Eğitimi Anabilim Dalı

feritgurbuz@hakkari.edu.tr

## 1. GİRİŞ

1938 de Marcinkiewicz (1938)

$$\mu(f)(x) = \left( \int_0^{2\pi} \frac{|F(x+t) + F(x-t) - 2F(x)|^2}{t^3} dt \right)^{\frac{1}{2}}, \quad x \in [0, 2\pi],$$

ile verilen  $\mu(f)(x)$  ifadesini tanımladı. Burada,  $F(x) = \int_0^x f(t)dt$  biçimindedir. Ondan sonra, 1944 de Zygmund (1944)

$$\|\mu(f)\|_{L_p} \leq C \|f\|_{L_p}, \quad 1 < p < \infty$$

eşitsizliğini ispatladı.  $\mu_j(f)$  integrali,  $F$  nin Marcinkiewicz integrali olarak adlandırılır ve  $f$  nin Hilbert dönüşümüyle oldukça doğal bir şekilde ilişkilidir. Gerçekten,

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} f(x-t) \frac{dt}{t} &= - \int_0^{\infty} [f(x+t) - f(x-t)] \frac{dt}{t} \\ &= - \int_0^{\infty} \frac{d}{dt} [F(x+t) + F(x-t) - 2F(x)] \frac{dt}{t} \\ &= - \int_0^{\infty} \left( \frac{F(x+t) + F(x-t) - 2F(x)}{t} \right) \frac{dt}{t} \end{aligned}$$

dir. Bu ilişki Stein (1958)' in Marcinkiewicz integralinin  $n$  (yüksek) boyutlu bir versiyonunu tanımlamasına yol açtı. Bu bağlamda,  $S^{n-1} = \{x \in \mathbb{R}^n : |x| = 1\}$ ,  $\mathbb{R}^n$  ( $n \geq 2$ )  $n$  boyutlu Öklid uzayında birim küreyi temsil etsin ve  $\Omega$  aşağıdaki koşulları sağlasın:

1-  $\Omega(\psi z) = \Omega(z)$ ,  $\psi > 0$ ,  $z \in \mathbb{R}^n \setminus \{0\}$

2-  $\int_{S^{n-1}} \Omega(z') d\sigma(z') = 0$ ,  $z' = \frac{z}{|z|}$ ,  $z \neq 0$ , (1.1)

3-  $\Omega \in L_1(S^{n-1})$

## AĞIRLIKLI CAMPANATO UZAYLARI VE BU UZAYLAR ÜZERİNDE BAZI EŞİTSİZLİKLER

$$4- \quad \Omega \in Lip_\alpha(S^{n-1})(0 < \alpha \leq 1) \Leftrightarrow \\ |\Omega(x') - \Omega(y')| \leq C|x' - y'|^\alpha, x', y' \in S^{n-1}.$$

Bu durumda

$$\begin{aligned} \int_{\mathbb{R}^n} f(x-z) \frac{\Omega(z')}{|x-z|^n} dz &= v_n \int_0^\infty \left( \int_{S^{n-1}} f(x-tz') \Omega(z') d\sigma(z') \frac{dt}{t} \right) \\ &= \int_0^\infty \frac{d}{dt} (F_t(x)) \frac{dt}{t} \\ &= \int_0^\infty \left( \frac{F_t(x)}{t} \right) \frac{dt}{t}, \end{aligned}$$

singüler integralini elde ederiz. Burada,

$$F_t(x) = \int_{|z| < t} f(x-z) \frac{\Omega(z)}{|z|^{n-1}} dz$$

biçimindedir. Buradan, 1 boyutlu duruma benzer şekilde 1958 de Stein (1958),  $n$  (yüksek) boyutlu  $\mu_\Omega$  Marcinkiewicz integralini

$$\begin{aligned} \mu_\Omega(f)(x) &= \left( \int_0^\infty \frac{|F_t(x)|^2}{t^3} dt \right)^{\frac{1}{2}} \\ &= \left( \int_0^\infty \left| \int_{|x-y| \leq t} \frac{\Omega(x-y)}{|x-y|^{n-1}} f(y) dy \right|^2 \frac{dt}{t^3} \right)^{\frac{1}{2}} \end{aligned}$$

olarak tanımladı ve  $f \in L_p(\mathbb{R}^n)$  ise, o zaman

$$\|\mu_\Omega(f)\|_{L_p} \leq C\|f\|_{L_p}, \quad 1 < p < 2, \quad (1.2)$$

eşitsizliğini ve  $p = 1$  olduğu zaman ise

$$|\{\mu_\Omega(f) > \lambda\}| \leq \frac{C}{\lambda} \|f\|_{L_1}, \quad \text{tüm } \lambda > 0$$

eşitsizliğini ispatladı. Onun sonuçları daha sonra Hörmander (1960) tarafından makalesinde geliştirildi. Nitekim, Hörmander (1960), makalesinde  $\Omega$  nın Hölder sürekliliğinin daha zayıf bir durumla değiştirilebileceğini gösterdi, yani,  $\Omega$  nın  $S^{n-1}$  üzerinde  $w(\delta)$  süreklilik modülü

## AĞIRLIKLI CAMPANATO UZAYLARI VE BU UZAYLAR ÜZERİNDE BAZI EŞİTSİZLİKLER

$$\int_0^1 \frac{w(\delta)}{\delta} d\delta < +\infty$$

Dini şartını sağlar ve  $\mu_\Omega$

$$\mu_\Omega(f)(x) = \left( \int_0^\infty \frac{|\mathcal{F}(x,t)|^2}{t} dt \right)^{\frac{1}{2}}$$

olarak tanımlanır, burada

$$\mathcal{F}(x,t) = t^{-\beta} \int_{|z|<t} f(x-z) \frac{\Omega(z')}{|z|^{n-\beta}} dz, \quad \beta > 0,$$

biçimindedir.

Benedek vd. (1962),  $\Omega$ ,  $x \neq 0$  da sürekli diferensiyellenebilir olduğunda ( $\Omega \in C^1(S^{n-1})$ ) yukardaki (1.2) durumunun  $1 < p < \infty$  için sağlandığını göstermişlerdir.

Ding vd. (2000) yukardaki sonuçları genelleştirmiştir ve  $\Omega \in H^1(S^{n-1})$  ( $\Omega$ , Hardy uzaylarında olduğunda) ve  $1 < p < \infty$  için  $\mu_\Omega$  nın  $L_p$  sınırlılığını ispatlamışlardır. Ayrıca, Torchinsky ve Wang (1990)  $1 < p < \infty$  olmak üzere  $w \in A_p$  için  $\mu_\Omega$  nın  $L_p(w)$  ağırlıklı Lebesgue uzayı üzerinde sınırlı olduğunu göstermişlerdir. Sonra, Wang (1995)  $w \in A_1$  için Littlewood-Paley  $g$  fonksiyonunun  $C_{p,\alpha}^w(0 < \alpha \leq 1)$  ağırlıklı Campanato uzayı üzerinde sınırlı olduğunu göstermiştir. (Wang, 1995)'den esinlenerek,  $C_{p,\alpha}^w(0 < \alpha \leq 1)$  ağırlıklı Campanato uzaylarında Littlewood-Paley  $g$  fonksiyonunun sınırlılığı verildikten sonra, doğal olarak şu sorulabilir: Acaba bu sonuçlar operatör bazında genelleştirilebilir mi? Başka bir deyişle,  $C_{p,\alpha}^w(0 < \alpha \leq 1)$  ağırlıklı Campanato uzaylarında  $\mu_\Omega$  operatörü ne gibi özellikler sağlar? Yani, bahsi geçen bu  $n$  (yüksek) boyutlu operatörün sınırlılığı bu uzaylarda inşa edilebilir mi? Bu çalışmayla birlikte bu konuyla ilgili literatürdeki bu boşluğun doldurulması planlanmaktadır. Ayrıca, çalışma süresince konuyla ilgili makaleler taranıp benzer teknikler kullanılarak bu çalışma sonuçlandırılmıştır.

Diğer taraftan, klasik  $L_p$  uzaylarının yanı sıra “ağırlıklı”  $L_p$  uzayları da mevcuttur. Bir ağırlık fonksiyonu, hemen hemen her yerde pozitif lokal integrallenebilir  $w: \mathbb{R}^n \rightarrow [0, \infty)$  bir fonksiyondur. Buradan ağırlıkların sadece sıfır Lebesgue ölçülü bir küme üzerinde sıfır ya da sonsuz olduğu anlaşılır. Eğer  $w$  bir ağırlık ve  $1/w$  lokal integrallenebilir ise bu durumda  $1/w$  fonksiyonu da bir ağırlıktır.

Verilen bir  $w$  ağırlığı ve bir  $E$  ölçülebilir kümesi için

$$w(E) := \int_E w(x) dx$$

notasyonunu  $E$  kümesinin  $w$ -ölçüsünü göstermek için kullanacağız. Ağırlıklar lokal integrallenebilir fonksiyonlar olduklarından bir yuvar tarafından içerilen bütün  $E$  kümeleri için  $w(E) < \infty$  olur. Üstelik bu fonksiyon Lebesgue ölçüsüne göre mutlak sürekli olan  $d\mu = w(x)dx$  ölçüsünü doğurur. Bu sebeple, yazarlar sıklıkla ölçüyü ağırlıkla tanımlarlar ve  $L_p(w)$  yi  $L_p(\mu)$  anlamına gelecek şekilde yazarlar.

## AĞIRLIKLI CAMPANATO UZAYLARI VE BU UZAYLAR ÜZERİNDE BAZI EŞİTSİZLİKLER

Sonuç olarak,  $w$  bir ağırlık, yani pozitif lokal integrallenebilir bir fonksiyon ise bu durumda  $L_p(w)$  ağırlıklı Lebesgue uzayı  $1 \leq p < \infty$  için

$$L_p(w) \equiv L_p(\mathbb{R}^n, w) = \left\{ f : \|f\|_{L_{p,w}} = \left( \int_{\mathbb{R}^n} |f(x)|^p w(x) dx \right)^{\frac{1}{p}} < \infty \right\},$$

ve  $p = \infty$  için

$$L_{\infty,w} \equiv L_{\infty}(\mathbb{R}^n, w) = \left\{ f : \|f\|_{L_{\infty,w}} = \operatorname{esssup}_{x \in \mathbb{R}^n} |f(x)| w(x) < \infty \right\}$$

olarak tanımlanır.  $w \equiv 1$  ise basitçe  $\|f\|_{L_{p,w}}$  yerine  $\|f\|_{L_p}$  yazarız.

Ağırlıklı eşitsizlikler Fourier analizinde önemli bir yere sahip olup çok çeşitli uygulamalara sahiptir. Özellikle, ağırlık teorisi Lipschitz bölgeleri üzerinde Laplace denklemi için sınır değer problemleri çalışmalarında önemli bir rol oynamaktadır. Ağırlıklı eşitsizliklerin diğer uygulamaları ekstrapolasyon teorisi, vektör değerli eşitsizlikler ve lineer olmayan kısmi diferensiyel denklemlerin bazı sınıfları için hesaplamaları içerir. Bu alandaki ilk çalışma 1970 lerde Muckenhoupt (1972) tarafından yapıldı. O, iyi bilinen  $A_p$  şartını tanıttı ve bunu  $L_p(w)$  ağırlıklı Lebesgue uzayında  $Q = Q(x_0, r)$ ,  $\mathbb{R}^n$  de  $x_0$  merkezli ve kenar uzunluğu  $r$  olan bir küp olmak üzere

$$Mf(x) = \sup_{x \in Q} \frac{1}{|Q|} \int_Q |f(y)| dy$$

ile tanımlanan  $M$  Hardy-Littlewood maksimal operatörünün sınırlılığını karakterize etmek için kullandı. Burada, supremum  $x$  i içeren yan ayrıtları eksenslere paralel olan tüm  $Q$  küpleri üzerinden alınmaktadır. Bundan böyle  $A_p$  yi Muckenhoupt sınıfları olarak adlandıracağız. Yani, tüm  $Q$  küpleri için

$$\begin{aligned} [w]_{A_p} &:= \sup_Q [w]_{A_p(Q)} \\ &= \sup_Q \left( \frac{1}{|Q|} \int_Q w(x) dx \right) \left( \frac{1}{|Q|} \int_Q w(x)^{1-p'} dx \right)^{p-1} < \infty, \end{aligned} \quad (1.3)$$

ise, bu durumda bazı  $1 < p < \infty$  için  $w(x) \in A_p(\mathbb{R}^n)$  dir denir. Burada supremum,  $\mathbb{R}^n$ deki tüm küpler üzerinden alınmaktadır ve  $p' = \frac{p}{p-1}$  dir. Üstelik,  $[w]_{A_p}$  ifadesi  $w$  nin karakteristik sabiti olarak da adlandırılır.

$p = 1$  iken, hemen hemen her  $x \in \mathbb{R}^n$  için

$$Mw(x) \leq Cw(x) \quad (1.4)$$

olacak şekilde  $C > 1$  varsa  $w \in A_1$  dir ve (1.4) eşitsizliğini sağlayan  $C$  nin infimumu  $[w]_{A_1}$  ile gösterilir. Burada,  $M$  Hardy-Littlewood maksimal operatörüdür.

$p$  ve  $p'$  üstleri ile Hölder eşitsizliği kullanılırsa

## AĞIRLIKLI CAMPANATO UZAYLARI VE BU UZAYLAR ÜZERİNDE BAZI EŞİTSİZLİKLER

$$1 = \frac{1}{|Q|} \int_Q dx = \frac{1}{|Q|} \int_Q w(x)^{\frac{1}{p}} w(x)^{-\frac{1}{p}} dx \leq [w]_{A_p}^{\frac{1}{p}}$$

elde edilir.

(1.3) ifadesinde  $p \rightarrow \infty$  iken limite geçilirse

$$\frac{1}{|Q|} \int_Q w(x) dx \leq C \exp \left( \frac{1}{|Q|} \int_Q \log w(x) dx \right)$$

elde edilir. Bu eşitsizliğin sağlanması durumunda  $w \in A_\infty$  denir. Ayrıca,  $p = \infty$  iken

$$A_\infty = \bigcup_{1 \leq p < \infty} A_p$$

ile tanımlanır.  $A_\infty$  için verilen bu iki tanım eş değerdir (Garcia-Cuerva ve Rubio de Francia, 1985).

Şimdi kısmi diferensiyel denklemlerde ve harmonik analizde önemli roller oynayan ağırlıklı Campanato uzaylarını tanıtalım:

**Tanım 1**  $0 < \alpha < 1$ ,  $0 < p < \infty$  ve  $w \in A_\infty$  olsun.  $f \in L^{loc}(\mathbb{R}^n)$  olmak üzere  $C_{p,\alpha}^w(\mathbb{R}^n)$  ağırlıklı Campanato uzayı

$$C_{p,\alpha}^w(\mathbb{R}^n) := \{f \in L^{loc}(\mathbb{R}^n) : \|f\|_{C_{p,\alpha}^w} < \infty\}$$

biçiminde tanımlanır ve  $\|f\|_{C_{p,\alpha}^w}$  normu

$$\|f\|_{C_{p,\alpha}^w} := \sup_Q \left( \frac{1}{w(Q)^{\left(1+\frac{\alpha p}{n}\right)}} \int_Q |f(x) - f_Q|^p w(x)^{1-p} dx \right)^{\frac{1}{p}} < \infty$$

biçiminde verilir. Burada supremum, yan ayrıtlar koordinat eksenlerine paralel olan  $\mathbb{R}^n$  deki tüm küpler üzerinden alınmaktadır. Ayrıca burada  $f_Q$  fonksiyonu

$$f_Q := \frac{1}{|Q|} \int_Q f(x) dx$$

biçimindedir. Burada  $f_Q$ ,  $f$  fonksiyonunun  $Q$  küpü üzerindeki ortalama değerini belirtmektedir.

Özel olarak,  $p = 1$ ,  $\alpha = 0$  ve  $w = 1$  için  $C_{p,\alpha}^w(\mathbb{R}^n)$  ağırlıklı Campanato uzayı klasik  $BMO$  (Sınırlı Ortalama Salımlı Fonksiyonlar Uzayı) uzayına dönüşür. Yani,

$$C_{1,0}^1 \equiv BMO$$

dir. Ayrıca,  $p = 1$ ,  $\alpha = \frac{1}{p} - 1$ ,  $w = 1$  ve  $0 < p < 1$  için  $C_{1,\frac{1}{p}-1}^1$  uzayı,  $H^p$  Hardy uzayının dual uzayına dönüşür.



# AĞIRLIKLI CAMPANATO UZAYLARI VE BU UZAYLAR ÜZERİNDE BAZI EŞİTSİZLİKLER

**Uyarı 1** Eğer  $w=1$  alırsak  $C_{p,\alpha}^w(\mathbb{R}^n)$  ağırlıklı Campanato uzayı, klasik  $C_{p,\alpha}(\mathbb{R}^n)$  Campanato uzayına dönüşür. Bunu kontrol etmek kolaydır. Gerçekten,  $w=1$  için  $C_{p,\alpha}(\mathbb{R}^n)$  Campanato uzayı,  $0 < \alpha < 1$ ,  $0 < p < \infty$ ,

$$\|f\|_{C_{p,\alpha}} := \sup_Q \left( \frac{1}{|Q|^{(1+\frac{\alpha}{n})}} \int_Q |f(x) - f_Q|^p dx \right)^{\frac{1}{p}} < \infty$$

olmak üzere bütün  $f \in L^{loc}(\mathbb{R}^n)$  fonksiyonlarının tüm sınıflarının bir koleksiyonudur. Burada,

$$f_Q = \frac{1}{|Q|} \int_Q f(x) dx$$

biçimindedir. Özel olarak,  $p=1$  ve  $\alpha=0$  için  $C_{p,\alpha}(\mathbb{R}^n)$  Campanato uzayı klasik  $BMO$  (Sınırlı Ortalama Salınımı Fonksiyonlar Uzayı) uzayına dönüşür. Yani,

$$C_{1,0} \equiv BMO$$

dir. Son olarak bu çalışmada  $C$ , ana parametrelerden bağımsız, her bir satırda değişebilen pozitif bir sabit olarak kabul edilecektir.  $F \lesssim G$  gösterimini  $F \leq CG$ ,  $C > 0$  eşitsizliğinin yerine kullanacağız. Eğer  $F \lesssim G$  ve  $G \lesssim F$  ise  $F \approx G$  yazılır ve  $F, G$  ye eşdeğerdir denir.  $Q = Q(x_0, r)$  ile  $x_0$  merkezli ve kenar uzunluğu  $r$  olan küpü göstereceğiz. Çalışma boyunca kullanılacak küplerin yan ayrıtlarının, koordinat eksenlerine paralel olduğu kabul edilecektir. Verilen bir  $Q$  küpü ve  $\lambda > 0$  için  $\lambda Q$  ile  $Q$  nun merkezine sahip ve kenar uzunluğu  $Q$  nun kenar uzunluğunun  $\lambda$  kat olan küpü göstereceğiz.  $p \in [1, \infty)$  için  $p$  nin eşleniği  $p' = \frac{p}{p-1}$  dir. Herhangi bir ölçülebilir  $E$  kümesi ve  $E$  üzerinde integrallenebilir bir  $f$  fonksiyonu için  $f_E$ ,  $f$  fonksiyonunun  $E$  üzerindeki ortalama değerini göstermektedir, yani

$$f_E := \frac{1}{|E|} \int_E f(x) dx$$

dir.

## 2. AMAÇ

Bu çalışmanın amacı ağırlık fonksiyonunun ve kaba çekirdeğin bazı özelliklerini kullanarak, ağırlıklı Campanato uzaylarında yüksek boyutlu Marcinkiewicz integral operatörünün sınırlılığını incelemek olup, bu bağlamda elde edilecek bazı sonuçların literatüre kazandırılmasıdır. Dolayısıyla, bu çalışmanın ana odağı, klasik yüksek boyutlu Marcinkiewicz integral operatörünü ve onun son gelişmelerini incelemektir.

## 3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmanın hazırlanmasında kaynak kitaplar ve makalelerden yararlanılmıştır. Çalışma süresince konuyla ilgili makale ve kitaplar tarafı benzer teknikler kullanılarak bu çalışma sonuçlandırılmıştır.

#### 4. BAZI LEMMALAR

Bu bölümde ana sonucu ve ispatını vermeden önce, aşağıdaki Lemmaları ispatsız vereceğiz. Bu lemmalar ana sonucun ispatı için çok gereklidir.

**Lemma 1**  $\Omega \in Lip_\alpha(S^{n-1})(0 < \alpha \leq 1)$ ,  $1 < p < \infty$ ,  $w \in A_p$  ve  $\mu_\Omega$ ,  $f \in L_p(\mathbb{R}^n)$  üzerinde sınırlı olsun. Bu durumda  $\mu_\Omega$ ,  $L_p(w)$  üzerinde sınırlıdır (Torchinsky ve Wang, 1990).

**Lemma 2**  $f \in C_{p,\alpha}^w(0 < \alpha \leq 1)$ ,  $w \in A_1$  ve  $Q = Q(x_0, r)$ ,  $x_0$  merkezli ve kenar uzunluğu  $r$  olan bir küp olsun. Bu durumda  $0 \leq \alpha < \gamma \leq 1$  için

$$\int_{\mathbb{R}^n} \frac{|f(x) - f_Q|}{r^{n+\gamma} + |x - x_0|^{n+\gamma}} dx \lesssim \frac{\|f\|_{C_{p,\alpha}^w} w(Q)^{1+\frac{\alpha}{n}}}{r^\gamma |Q|}$$

sağlanır (Wang, 1995).

**Lemma 3**  $f \in C_{p,\alpha}^w(0 < \alpha \leq 1)$  ve  $w \in A_1$  olsun. Bu durumda her  $\lambda > 0$  ve  $Q$  küpü için

$$w(x \in Q : |f(x) - f_Q| w^{-1} > \lambda) \leq C_1 \exp\left(\frac{-C_2 \lambda}{\|f\|_{C_{1,\alpha}^w} w(Q)^{\frac{\alpha}{n}}}\right) w(Q)$$

olacak şekilde  $f$  ve  $Q$  dan bağımsız  $C_1$  ve  $C_2$  sabitleri vardır (Wang, 1995).

#### 5. ANA SONUÇ VE İSPATI

Bu bölümde çalışmanın ana sonucunu ve ispatını vereceğiz. Aşağıdaki teoremden,  $C_{p,\alpha}^w(\mathbb{R}^n)$  ağırlıklı Campanato uzaylarında  $\mu_\Omega$  yüksek ( $n$ ) boyutlu Marcinkiewicz integralinin sınırlılığını elde edeceğiz.

**Teorem 1**  $\Omega \in Lip_\alpha(S^{n-1})(0 < \alpha \leq 1)$  ve (1.1) koşulunu sağlasın,  $w \in A_1$  olsun.  $f \in C_{p,\alpha}^w(0 < \alpha \leq 1)$  ve hemen hemen her  $x \in E$  için  $\mu_\Omega(f)(x) < \infty$  olacak şekilde  $|E| > 0$  olan ölçülebilir bir  $E \subset \mathbb{R}^n$  kümesi var olsun. Bu durumda hemen hemen her  $x \in \mathbb{R}^n$  için  $\mu_\Omega(f)(x) < \infty$  ve

$$\|\mu_\Omega(f)\|_{C_{p,\alpha}^w} \lesssim \|f\|_{C_{p,\alpha}^w}$$

sağlanır.

**İspat.**  $|E| = |\{x \in \mathbb{R}^n : \mu_\Omega(f) < \infty\}| > 0$  olsun. Her  $x' \in E$  yığılma noktası ve her  $x'$  merkezli ve kenar uzunluğu  $r$  olan bir  $Q$  küpü için öncelikle hemen hemen her  $x \in Q$  için  $\mu_\Omega(f)(x) < \infty$  olduğunu ispatlayacağız. Bunun için  $f$  fonksiyonunu  $Q^* = 8Q$  olmak üzere

## AĞIRLIKLI CAMPANATO UZAYLARI VE BU UZAYLAR ÜZERİNDE BAZI EŞİTSİZLİKLER

$$\begin{aligned} f(x) &= f_{Q^*} + (f(x) - f_{Q^*})\chi_{Q^*} + (f(x) - f_{Q^*})(1 - \chi_{Q^*}) \\ &= f_1(x) + f_2(x) + f_3(x) \end{aligned}$$

biçiminde ifade edelim. Bu durumda  $\mu_\Omega(f_1)(x) = 0$  olduğu açıktır. Şimdi

$$\mu_\Omega(f_2)(x) \in L(Q)$$

ve

$$\int_Q |\mu_\Omega(f_2)(x)| dx \lesssim w(Q)^{1+\frac{\alpha}{n}} \|f\|_{C_{1,\alpha}^w}$$

olduğunu göstereceğiz. Gerçekten, Lemma 3 den

$$\begin{aligned} \int_{\mathbb{R}^n} |f_2|^2 w^{-1} dx &= \int_{Q^*} |(f(x) - f_{Q^*})w^{-1}|^2 w dx \\ &\leq 2 \int_0^\infty \lambda w(\{x \in Q^* : |(f(x) - f_{Q^*})w^{-1}| > \lambda\}) d\lambda \\ &\leq 2C_1 \int_0^\infty \lambda \exp\left(\frac{-C_2 \lambda}{\|f\|_{C_{1,\alpha}^w} w(Q^*)^{\frac{\alpha}{n}}}\right) w(Q^*) d\lambda \\ &\lesssim w(Q^*)^{1+\frac{2\alpha}{n}} \|f\|_{C_{1,\alpha}^w}^2 \\ &\lesssim w(Q)^{1+\frac{2\alpha}{n}} \|f\|_{C_{1,\alpha}^w}^2 \end{aligned}$$

dir. Ayrıca,  $w \in A_1$  olduğu için  $w \in A_2$  ve  $w^{-1} \in A_2$  dir. Sonra, Lemma 1 den

$$\|\mu_\Omega(f_2)\|_{L_2(w^{-1})} \lesssim \|f_2\|_{L_2(w^{-1})} \lesssim w(Q)^{\frac{1}{2}+\frac{\alpha}{n}} \|f\|_{C_{1,\alpha}^w}$$

olduğu görülür. Sonra, bu eşitsizlikten ve Hölder eşitsizliğinden

**AĞIRLIKLI CAMPANATO UZAYLARI VE BU UZAYLAR ÜZERİNDE BAZI EŞİTSİZLİKLER**

$$\begin{aligned}
 \int_Q |\mu_\Omega(f_2)| dx &= \int_Q |\mu_\Omega(f_2)| w^{-\frac{1}{2}} w^{\frac{1}{2}} dx \\
 &\leq \left( \int_Q |\mu_\Omega(f_2)|^2 w^{-1} dx \right)^{\frac{1}{2}} \left( \int_Q w dx \right)^{\frac{1}{2}} \\
 &\lesssim w(Q)^{\frac{1}{2}} \|f\|_{L_2(w^{-1})} \\
 &\lesssim w(Q)^{1+\frac{\alpha}{n}} \|f\|_{C_{1,\alpha}^w}
 \end{aligned}$$

elde ederiz. Böylece, hemen hemen her  $x \in Q$  için

$$\mu_\Omega(f_2)(x) < \infty$$

olur.

$|E| > 0$  olduğu için  $|Q \cap E| > 0$  dir. Böylece,  $\mu_\Omega(f)(x_0) < \infty$  ve  $\mu_\Omega(f_2)(x_0) < \infty$  olacak şekilde bir  $x_0 \in Q \cap E$  vardır. Sonuç olarak,

$$\mu_\Omega(f_3)(x_0) \leq \mu_\Omega(f)(x_0) + \mu_\Omega(f_2)(x_0) < \infty$$

olur. Diğer taraftan, her  $x \in Q$  için

**AĞIRLIKLI CAMPANATO UZAYLARI VE BU UZAYLAR ÜZERİNDE BAZI EŞİTSİZLİKLER**

$$\begin{aligned}
 & |\mu_{\Omega}(f_3)(x) - \mu_{\Omega}(f_3)(x_0)| \\
 & \leq \left[ \int_0^{\infty} \left| \int_{|x-y| \leq t} \frac{\Omega(x-y)}{|x-y|^{n-1}} f_3(y) dy - \int_{|x_0-y| \leq t} \frac{\Omega(x_0-y)}{|x_0-y|^{n-1}} f_3(y) dy \right|^2 \frac{dt}{t^3} \right]^{\frac{1}{2}} \\
 & \leq \left[ \int_0^{\infty} \left| \int_{|x-y| \leq t < |x_0-y|} \frac{\Omega(x-y)}{|x-y|^{n-1}} f_3(y) dy \right|^2 \frac{dt}{t^3} \right]^{\frac{1}{2}} \\
 & \quad + \left[ \int_0^{\infty} \left| \int_{|x_0-y| \leq t < |x-y|} \frac{\Omega(x_0-y)}{|x_0-y|^{n-1}} f_3(y) dy \right|^2 \frac{dt}{t^3} \right]^{\frac{1}{2}} \\
 & \quad + \left[ \int_0^{\infty} \left| \int_{|x_0-y| \leq t, |x-y| \leq t} \left| \frac{\Omega(x-y)}{|x-y|^{n-1}} - \frac{\Omega(x_0-y)}{|x_0-y|^{n-1}} \right|^2 |f_3(y)| dy \right|^2 \frac{dt}{t^3} \right]^{\frac{1}{2}} \\
 & = F_1 + F_2 + F_3
 \end{aligned}$$

elde ederiz. Şimdi  $F_1$  ifadesini hesaplayalım:

$$\begin{aligned}
 F_1 & \leq \int_{\mathbb{R}^n} \frac{|\Omega(x-y)|}{|x-y|^{n-1}} |f_3(y)| \left[ \int_{|x-y|}^{|x_0-y|} \frac{dt}{t^3} \right]^{\frac{1}{2}} dy \\
 & \leq \int_{(Q^*)^c} \frac{|\Omega(x-y)|}{|x-y|^{n-1}} |f(y) - f_{Q^*}| \left| \frac{1}{|x_0-y|^2} - \frac{1}{|x-y|^2} \right|^{\frac{1}{2}} dy.
 \end{aligned}$$

$$x, x_0 \in Q \text{ ve } y \in (Q^*)^c$$

olması

$$|x_0 - y| \sim |x - y|$$

ve

$$\left| \frac{1}{|x_0-y|^2} - \frac{1}{|x-y|^2} \right| \lesssim \frac{r}{|x_0-y|^3}$$

# AĞIRLIKLI CAMPANATO UZAYLARI VE BU UZAYLAR ÜZERİNDE BAZI EŞİTSİZLİKLER

olmasını gerektirir.

$$\Omega \in Lip_\alpha(S^{n-1}) \subset L_\infty(S^{n-1})$$

olduğu için, Lemma 2 den

$$\begin{aligned} F_1 &\lesssim \|\Omega\|_{L_\infty} \int_{(Q^*)^c} \frac{r^{\frac{1}{2}} |f(y) - f_{Q^*}|}{|x-y|^{n+\frac{1}{2}}} dy \\ &\lesssim \|f\|_{C_{1,\alpha}^w} \frac{w(Q)^{1+\frac{\alpha}{n}}}{|Q|} \end{aligned}$$

elde ederiz. Benzer şekilde  $F_2$  için

$$F_2 \lesssim \|f\|_{C_{1,\alpha}^w} \frac{w(Q)^{1+\frac{\alpha}{n}}}{|Q|}$$

elde ederiz. Şimdi de  $F_3$  ün tahminine dönelim.

$$\begin{aligned} F_3 &\leq \int_{\mathbb{R}^n} \left| \frac{\Omega(x-y)}{|x-y|^{n-1}} - \frac{\Omega(x_0-y)}{|x_0-y|^{n-1}} \right| |f_3(y)| \left[ \int_{|x-y| \leq t, |x_0-y| \leq t} \frac{dt}{t^3} \right]^{\frac{1}{2}} dy \\ &\lesssim \int_{(Q^*)^c} \left| \frac{\Omega(x-y)}{|x-y|^{n-1}} - \frac{\Omega(x_0-y)}{|x_0-y|^{n-1}} \right| |f(y) - f_{Q^*}| \frac{1}{|x_0-y|} dy \\ &= \int_{(Q^*)^c} \left| \frac{\Omega(x-y)}{|x-y|^{n-1}} - \frac{\Omega(x_0-y)}{|x-y|^{n-1}} + \frac{\Omega(x_0-y)}{|x-y|^{n-1}} - \frac{\Omega(x_0-y)}{|x_0-y|^{n-1}} \right| |f(y) - f_{Q^*}| \frac{1}{|x-y|} dy \\ &\lesssim \int_{(Q^*)^c} |\Omega(x-y) - \Omega(x_0-y)| \frac{|f(y) - f_{Q^*}|}{|x-y|^n} dy \\ &\quad + \int_{(Q^*)^c} |\Omega(x_0-y)| \left| \frac{1}{|x-y|^{n-1}} - \frac{1}{|x_0-y|^{n-1}} \right| \frac{|f(y) - f_{Q^*}|}{|x-y|} dy \\ &= F_{31} + F_{32}. \end{aligned}$$

Buradan  $F_{31}$  için,

$$\Omega \in Lip_\alpha(S^{n-1})$$

olduğu için

$$|x-y| \sim |x_0-y|$$

ve Lemma 2 den

**AĞIRLIKLI CAMPANATO UZAYLARI VE BU UZAYLAR ÜZERİNDE BAZI EŞİTSİZLİKLER**

$$\begin{aligned}
 F_{31} &\lesssim \int_{(Q^*)^c} \left| \Omega\left(\frac{x-y}{|x-y|}\right) - \Omega\left(\frac{x_0-y}{|x_0-y|}\right) \right| \frac{|f(y) - f_{Q^*}|}{|x-y|^n} dy \\
 &\lesssim \int_{(Q^*)^c} \frac{r^\alpha |f(y) - f_{Q^*}|}{|x_0-y|^{n+\alpha}} dy \\
 &\lesssim \|f\|_{C_{1,\alpha}^w} \frac{w(Q)^{1+\frac{\alpha}{n}}}{|Q|}
 \end{aligned}$$

olur.

$F_{32}$  için,

$$\Omega \in Lip_\alpha(S^{n-1}) \subset L_\infty(S^{n-1})$$

olduğu için,

$$|x_0 - y| \sim |x - y|,$$

$$\left| \frac{1}{|x_0-y|^{n-1}} - \frac{1}{|x-y|^{n-1}} \right| \lesssim \frac{r}{|x_0-y|^n}$$

ve Lemma 2 den

$$\begin{aligned}
 F_{32} &\lesssim \int_{(Q^*)^c} |\Omega(x_0 - y)| \frac{r|f(y) - f_{Q^*}|}{|x_0 - y|^{n+1}} dy \\
 &\lesssim \|\Omega\|_{L_\infty} \int_{(Q^*)^c} \frac{r|f(y) - f_{Q^*}|}{|x_0 - y|^{n+1}} dy \\
 &\lesssim \|f\|_{C_{1,\alpha}^w} \frac{w(Q)^{1+\frac{\alpha}{n}}}{|Q|}
 \end{aligned}$$

elde ederiz. Böylece, yukarıdaki  $F_{31}$  ve  $F_{32}$  nin tahminlerinden

$$F_3 \lesssim \|f\|_{C_{1,\alpha}^w} \frac{w(Q)^{1+\frac{\alpha}{n}}}{|Q|}$$

elde ederiz. Sonra yukarıdaki  $F_1$ ,  $F_2$  ve  $F_3$  ün tahminlerinden

$$|\mu_\Omega(f_3)(x) - \mu_\Omega(f_3)(x_0)| \lesssim \|f\|_{C_{1,\alpha}^w} \frac{w(Q)^{1+\frac{\alpha}{n}}}{|Q|}$$

## AĞIRLIKLI CAMPANATO UZAYLARI VE BU UZAYLAR ÜZERİNDE BAZI EŞİTSİZLİKLER

elde ederiz. Bu durumda, hemen hemen her  $x \in Q$  için

$$\mu_{\Omega}(f)(x) \leq \mu_{\Omega}(f_1)(x) + \mu_{\Omega}(f_2)(x) + |\mu_{\Omega}(f_3)(x) - \mu_{\Omega}(f_3)(x_0)| + \mu_{\Omega}(f_3)(x_0) < \infty$$

olur. Aslında,  $Q$ , herhangi bir  $x \in E$  yığılma noktasını merkez kabul eden keyfi bir küp olduğu için, hemen hemen her  $x \in \mathbb{R}^n$  için  $\mu_{\Omega}(f)(x) < \infty$  olur. Şimdi de

$$\|\mu_{\Omega}(f)\|_{C_{p,\alpha}^w} \lesssim \|f\|_{C_{p,\alpha}^w}$$

eşitsizliğinin sağlandığını gösterelim. Gerçekten,

$$\begin{aligned} & \int_Q |\mu_{\Omega}(f)(x) - (\mu_{\Omega}(f))_Q| dx \\ & \leq \int_Q |\mu_{\Omega}(f)(x) - \mu_{\Omega}(f_3)(x_0)| dx + |\mu_{\Omega}(f_3)(x_0) - (\mu_{\Omega}(f))_Q| |Q| \\ & \lesssim w(Q)^{1+\frac{\alpha}{n}} \|f\|_{C_{1,\alpha}^w} + \left| \frac{1}{|Q|} \int_Q \mu_{\Omega}(f)(x) - \mu_{\Omega}(f_3)(x_0) dx \right| |Q| \\ & \lesssim w(Q)^{1+\frac{\alpha}{n}} \|f\|_{C_{1,\alpha}^w} + \int_Q |\mu_{\Omega}(f)(x) - \mu_{\Omega}(f_3)(x_0)| dx \\ & \lesssim w(Q)^{1+\frac{\alpha}{n}} \|f\|_{C_{1,\alpha}^w} \end{aligned}$$

elde ederiz. Sonra Tanım 1 den istenilen eşitsizlik elde edilmiş olur. Burada ikinci ve dördüncü eşitsizliklerde aşağıdaki gerçeği kullandık. Yukarıdaki

$$\int_Q |\mu_{\Omega}(f_2)(x)| dx \lesssim w(Q)^{1+\frac{\alpha}{n}} \|f\|_{C_{1,\alpha}^w}$$

ve

$$|\mu_{\Omega}(f_3)(x) - \mu_{\Omega}(f_3)(x_0)| \lesssim \|f\|_{C_{1,\alpha}^w} \frac{w(Q)^{1+\frac{\alpha}{n}}}{|Q|}$$

eşitsizliklerinden



## AĞIRLIKLI CAMPANATO UZAYLARI VE BU UZAYLAR ÜZERİNDE BAZI EŞİTSİZLİKLER

$$\begin{aligned} \int_Q |\mu_\Omega(f)(x) - \mu_\Omega(f_3)(x_0)| dx &\leq \int_Q |\mu_\Omega(f_2)(x)| dx + \int_Q |\mu_\Omega(f_3)(x) - \mu_\Omega(f_3)(x_0)| dx \\ &\lesssim w(Q)^{1+\frac{\alpha}{n}} \|f\|_{C_{1,\alpha}^w} + \int_Q \|f\|_{C_{1,\alpha}^w} \frac{w(Q)^{1+\frac{\alpha}{n}}}{|Q|} dx \\ &\lesssim w(Q)^{1+\frac{\alpha}{n}} \|f\|_{C_{1,\alpha}^w} \end{aligned}$$

elde edilir. Böylece Teorem 1 in ispatı tamamlanmış olur.

**Uyarı 2** Teorem 1 in koşulları altında, Lemma 3 den

$$\|f\|_{C_{p,\alpha}^w} \sim \|f\|_{C_{1,\alpha}^w}$$

olduğu görülür.

## 6. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışma özetle aşağıdaki çalışmaları kapsamaktadır:

- Çalışma kapsamında öncelikle, Marcinkiewicz integral operatörünün kısa bir tarihçesi verilmiş, sonra da bu çalışmada kullanılan  $n$  (yüksek) boyutlu  $\mu_\Omega$  Marcinkiewicz integralininin tanımı verilmiş ve özellikleri açıklanmıştır.
- Çalışma kapsamında kullanılacak ağırlıklı Lebesgue, ağırlıklı Campanato, Campanato ve  $BMO$  uzaylarının tanımları ayrı ayrı verilmiş ve birbirleriyle olan ilişkileri açıklanmıştır.
- Ana sonucun ispatı için gerekli olan bazı lemmalar ispatsız olarak verilmiştir.
- Son olarak, ana sonuç (=ağırlıklı Campanato uzaylarında  $n$  (yüksek) boyutlu Marcinkiewicz integral operatörü için norm eşitsizliği) ispatı ile birlikte verilmiştir.

## 7. KAYNAKÇA

Benedek, A., Calderón, A. P. and Panzone, R. (1962). Convolution operators on Banach space valued functions. *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 48(3), 356-365.

Ding, Y., Fan, D. and Pan, Y. (2000).  $L^p$ -boundedness of Marcinkiewicz integrals with Hardy space function kernels. *Acta Math Sinica, English Series*, 16(4), 593-600.

Garcia-Cuerva, J. and Rubio de Francia, J.L. (1985). Weighted norm inequalities and related topics. North-Holland Math., 116, 604p., Amsterdam.

Hörmander, L. (1960). Estimates for translation invariant operators in  $L^p$  spaces. *Acta Math.*, 104 (1-2), 93-140.

Marcinkiewicz, J. (1938). Sur quelques integrales du type de Dini. *Annales de la Societe Polonaise*, 17, 42-50.

Muckenhoupt, B. (1972). Weighted norm inequalities for the Hardy maximal function. *Trans. Amer. Math. Soc.*, 165, 207-226.

Stein, E. M. (1958). On the functions of Littlewood-Paley, Lusin and Marcinkiewicz, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 88(2), 430-466.

## AĞIRLIKLI CAMPANATO UZAYLARI VE BU UZAYLAR ÜZERİNDE BAZI EŞİTSİZLİKLER

Torchinsky, A. and Wang, S. (1990). A note on the Marcinkiewicz integrals, *Colloq. Math.*, 60/61(1), 235-243.

Wang, Y. S. (1995). Littlewood-paley  $g$ -operator on the space of functions of weighted Campanato spaces. *J. of Henan Normal University, Natural Science*, 23(3), 22-25.

Zygmund, A. (1944). On certain integrals. *Trans. Amer. Math. Soc.*, 55, 170-204.

# VERİ ZARFLAMA ANALİZİNDE İYİMSER VE KÖTÜMSER KARAR TEORİLERİNE DAYANAN YENİ BİR YAKLAŞIM

Mediha Örkücü<sup>1</sup>, H. Hasan Örkücü<sup>2\*</sup>

<sup>1,2</sup>Gazi Üniversitesi, Fen Fakültesi, İstatistik Bölümü, ANKARA

medihaakcay@gazi.edu.tr

\*Sorumlu yazar

## 1. GİRİŞ

Veri Zarflama Analizi (VZA), karar verme birimlerinin (KVB) performanslarını ölçmek için geliştirilmiş doğrusal programa tabanlı popüler bir yöntemdir (Charnes ve diğ., 1978). Yöntem aynı girdileri kullanıp aynı çıktıları üreten birimlerin performansları ölçebilmenin yanında birimleri etkin ve etkin olmayan şekilde sınıflandırabilir, etkin olmayan birimlerin etkin duruma gelebilmeleri için girdilerinde ya da çıktılarında yapması gereken değişikliklerin hesaplanmasına imkân sağlayabilir ve mümkün olduğunca birimleri sıralayabilir. VZA yöntemi endüstriden sağlığa, finanstan spora çok çeşitli alanlarda uygulama alanı bulmuştur (Emrouznejad ve diğ., 2019). VZA farklı alanlara ve veri setlerine uygulandıkça zayıf ayırt edilebilme gücü problemi yani birimlerin tam olarak sıralanamaması gibi çeşitli problemler ortaya çıkmıştır. Bu problemin çözümü için çapraz etkinlik yöntemi en popüler yöntemdir. Çapraz etkinlik yöntemi tüm KVB'lerin birbirleri ile olan ilişkilerini dikkate alan ve Sexton ve diğ. (1986) tarafından önerilen kullanışlı bir sıralama yöntemidir (Anderson ve diğ., 2002). Bu yöntemde bir birimin kendi değişken ve optimal ağırlıkları ile değerlendirilmesinin yanı sıra diğer birimlerin değişkenleri ve optimal ağırlıkları ile de değerlendirme söz konusudur. Çapraz etkinlik yöntemi klasik VZA'daki optimal girdi ve çıktı ağırlıklarını kullandığı için klasik VZA'dan kaynaklı bazı problemlerden de etkilenmektedir. Klasik VZA modeli bazı durumlarda girdi ve çıktı ağırlıklarında çoklu optimal ağırlıklara sahip olmaktadır. Bu durumda elde edilecek her farklı ağırlık için farklı çapraz etkinlik skoru elde etmek mümkün olabilecek ve bu durum da çapraz etkinlik skorlarının tutarlılığını etkileyecektir. Doyle ve Green (1994, 1995), klasik VZA modelinden elde edilen optimal ağırlıkların çoklu optimal çözüme sahip olabilme durumunda kullanılabilecek agresif (aggressive) ve yardımsever (benevolent) çapraz etkinlik modelleri önermişlerdir.

VZA literatüründe çapraz etkinlik değerlendirmeleri zengin bir literatüre sahiptir. Liang ve diğ. (2008a) ve Wang ve Chin (2010a) çapraz etkinlik değerlendirmesi için bazı ikincil hedefler sunmuşlardır. Wu ve diğ. (2009a) çapraz etkinlik değerlendirmesi için entropi modelini önermiştir. Ramon ve diğ. (2010) ağırlık profillerinin seçimine odaklanan bir çapraz etkinlik değerlendirmesi sunmuştur. Jahanshahloo ve diğ. (2011) çapraz etkinlik değerlendirmesi için simetrik ağırlık seçimine dayanan ikincil bir hedef önermiştir. Wu ve diğ. (2011), bilgi entropi teorisine dayanan bir yaklaşım önermiştir. Wang ve Chin (2011), çapraz etkinlik değerlendirmesi için ağırlıklı ortalama (OWA) operatör ağırlıklarını önermiştir. Ramon ve diğ. (2011) etkin olmayan KVB'lerin ağırlık profillerini ihmal eden (önemsemeyen) sıfır ağırlıklardan kaçınmak için "akran sınırlı (peer-restricted)" çapraz etkinlik değerlendirmesi adı verilen bir ağırlık seçme modeli önermiştir. Örkücü ve Bal (2011) çapraz etkinlik değerlendirmesi için bir hedef programlama yöntemi geliştirmişlerdir. Lim (2012), en iyi (veya en kötü) akran KVB'lerin çapraz etkinliğini en aza indirgeyerek (veya maksimize ederek) çapraz etkinlik değerlendirmesinin agresif ve yardımsever formülasyonlarını önermiştir. Ek olarak, Wu ve diğ. (2009b) ve Contreras (2012) değerlendirilen KVB'nin sıra pozisyonunu optimize etmek için ikincil modeller önermiştir. Alcaraz ve diğ. (2012), her KVB'nin alabileceği en iyi ve en kötü sıralamaya göre sıralamayı veren bir yöntem önermişlerdir. Ruiz (2013), çapraz etkinlik değerlendirmesi için yönelimli olmayan ölçütler kullanmıştır. Oukil ve Amin (2015), çapraz etkinlik

## VERİ ZARFLAMA ANALİZİNDE İYİMSER VE KÖTÜMSER KARAR TEORİLERİNE DAYANAN YENİ BİR YAKLAŞIM

değerlendirmesini bireysel ölçümleri dikkate alarak ele almıştır. Wu ve diğ. (2016), bir dizi yeni ikincil hedef modeli önermişlerdir. Khodabakhsh ve Aryavas (2017), *KVB*'lerin güçlü yönleri kadar zayıf yönlerini de dikkate alan bir çapraz etkinlik yöntemi önermiştir. Liu ve diğ. (2017), Liang ve diğ. (2008b) tarafından önerilen agresif ve oyun çapraz etkinlik değerlendirmelerini birleştiren agresif bir oyun çapraz etkinlik değerlendirmesi elde etmek için yinelemeli bir algoritma geliştirmiştir. Liu (2018), agresif ve yardımsever formülasyonları eşzamanlı olarak dikkate alan çapraz etkinlik aralıklarını ve bunların *KVB* sıralamadaki farklılıklarını değerlendirmiştir.

Ayrıca, diğer *KVB*'lerin etkinlikleri üzerindeki etkilerine bakılmaksızın çeşitli tarafsız (nötr-neutral) ikincil VZA modelleri önerilmiştir. Wang ve Chin (2010b), *KVB*'lerin birbirlerini etkileme durumlarını dikkate almadan optimal girdi-çıkıtı ağırlıklarını kendi durumlarına göre belirlemeye çalıştığı ve çıktılardaki sıfır ağırlık elde edilmesi durumunu da mümkün olduğunca elimine etmeye çalışan nötr (neutral) modeli önermiştir. Bu yaklaşım, girdi ve çıktı ağırlıklarını, diğer *KVB*'lere karşı agresif veya yardımsever olmadan, sadece değerlendirme altındaki *KVB* perspektifinden belirler. Bununla birlikte, bunların modelleri girdiler arasındaki sıfır ağırlık sayısını azaltamaz. Ayrıca, Wang ve diğ. (2011a) hem agresif hem de hayırsever olmadan yani nötr bir bakış açısıyla sıfır ağırlık sayısını azaltmak için eşzamanlı olarak girdi ve çıktıları göz önüne alan bir çapraz etkinlik modeli önermiştir. Wang ve diğ. (2011b) çapraz etkinlik değerlendirmesi için dört nötr VZA modeli ortaya koymuştur. Benzer şekilde, Wu ve diğ. (2012) çapraz etkinlik değerlendirmesi için ağırlık dengeli bir VZA modeli önermiştir.

Bu çalışmanın amacı oyun teorisindeki iyimser ve kötümser karar teorilerine dayanan yeni bir çapraz etkinlik değerlendirmesini sunmaktır. Önerilen modelin uygulanabilirliği endüstriyel robotların ele alındığı bir veri seti üzerinde değerlendirilmiştir.

## 2. KLASİK VERİ ZARFLAMA ANALİZİ

Veri Zarflama Analizi (VZA), 1978 yılında Charnes, Cooper ve Rhodes tarafından, aynı girdileri kullanıp aynı çıktıları üreten karar verme birimlerin (*KVB*) görel performanslarının değerlendirilmesi amacı ile geliştirilmiş olan, doğrusal programlama tabanlı parametrik olmayan bir etkinlik ölçme yöntemidir (Charnes ve diğ., 1978).

Charnes, Cooper ve Rhodes, Farrell'in tek bir çıktının tek bir girdiye oranlanması şeklindeki görel performans hesaplama fikrini, çoklu çıktıların çoklu girdilere oranlanmasına genişleterek VZA tekniğinin temellerini atmışlardır (Charnes ve diğ., 1978). VZA yönteminde, her bir *KVB* için çıktıların ve girdilerin ağırlıklı toplam bileşenleri oluşturulmakta ve bu bileşenler yardımı ile her bir birimin etkinlik skorları hesaplanabilmektedir. VZA'da optimal ağırlıkların seçilme işlemi, her bir birimin etkinlik değerini doğrusal programlama yöntemine dayanan bir modelleme ile 1 ve 1'den küçük kalacak şekilde seçme prensibine dayanmaktadır.

VZA ile her bir birime ilişkin girdi-çıkıtı değişkenleri için optimal ağırlıklar elde edildikten sonra, her birimin etkinlik skoru belirlenebilir. Tam "1" etkinlik skoruna sahip olan birimler etkin olarak değerlendirilirken, etkinlik skoru 1'den küçük olan birimler etkin olmayan olarak değerlendirilirler. Bu yöntem ile etkin olmayan birimlerdeki etkin olmayışlığın nedenleri belirlenebilir. Bu özelliği ile yöntem etkin olmayan birimlerin girdi ve çıktılarında yapmaları gereken iyileştirmeler ve yeni politikaların üretilmesi hususlarında yol gösterici olabilir.

Tek bir çıktı ve çoklu girdi durumunda etkinlik ölçümünde de kullanılacak olan regresyon analizi gibi istatistiksel yaklaşımlarda bağımlı değişken olarak tanımlanabilecek çıktı değişkeninin girdi değişkenlerine göre bir fonksiyonu tahmin edilmeye çalışılır. İstatistik tabanlı regresyon analizi gibi yöntemlerin uygulanması hata terimlerinin normal dağılıma uygunluk göstermesi gibi bazı özel varsayımlara dayanmaktadır. VZA yöntemi ise doğrusal programlama tabanlı bir görel etkinlik yöntemi olup, bu tekniğin kullanılmasında herhangi bir fonksiyonel ilişki tanımlamaya ya da değişkenler üzerine herhangi bir dağılım varsayımı getirmeye gerek yoktur. VZA yöntemi, etkin olan birimlerin oluşturduğu bir etkinlik sınırına göre değerlendirme yapıldığını varsaymaktadır. Bu yöntemin önemli bir özelliği, her bir birimin etkinlik değerlendirmesi diğerlerine göre

## VERİ ZARFLAMA ANALİZİNDE İYİMSER VE KÖTÜMSER KARAR TEORİLERİNE DAYANAN YENİ BİR YAKLAŞIM

hesaplandığından, hesaplanan etkinliklerin göreceli etkinlikler olmasıdır. Tam “1” skoruna sahip *KVB*'ler etkinlik sınırını oluştururken, diğerleri ise sınırın altında yer almaktadırlar. Etkinlik sınırının altında kalan yani etkin olmayan *KVB*'ler için, girdi ve çıktılarındaki yapması gereken değişiklikler elde edilebilmektedir. VZA, her bir *KVB*'yi etkinlik sınırının üzerinde veya altında olmasına göre değerlendirmekte ve sınır üzerinde olmayan yani etkin olmayan birimler de etkinlik sınırı üzerindeki kendisine en yakın olan birim(ler)e göre değerlendirilmektedir. Etkin olmayan bir *KVB*'nin girdilerindeki fazlalıklar veya çıktılarındaki azlıklar, etkin sınır üzerindeki kendilerine en yakın olan *KVB*(ler)'e göre yeniden değerlendirilip hedef değer tespiti ile etkin olabilme politikaları geliştirilebilir.

VZA yöntemi firmalar, işletmeler ve çeşitli üretim merkezleri, üniversiteler, fakülteler, bölümler, hastaneler, sigorta şirketleri, ARGE projeleri, futbol ve basketbol başta olmak üzere çeşitli spor takımları ile ilgili performans değerlendirmelerinde başarı ile kullanılmaktadır. Ayrıca VZA yöntemi metodolojik olarak da diskriminant analizi, kümeleme analizi, temel bileşenler analizi ve bulanık mantık gibi çeşitli tekniklerle de entegrasyonlu bir şekilde kullanılabilir. VZA yönteminin ilk uygulaması Amerika'da kamu okullarına giden özürsüz çocuklar ile ilgili eğitim programlarının değerlendirilmesi üzerinedir (Charnes ve diğ., 1978).

### 2.1. Charnes Cooper Rhodes (CCR) modeli

VZA yöntemi girdi yönlü (input-oriented) ve çıktı yönlü (output-oriented) olmak üzere iki yönlü bir şekilde kullanılabilir. Girdi yönlü modeller; belirli bir çıktı bileşimi ile en az girdi bileşiminin nasıl olması gerektiği üzerine kurulu modellerdir. Çıktı yönlü VZA modelleri ise belirli bir girdi bileşimi ile en fazla ne kadar çıktı bileşimi elde edilebileceği üzerine kurulu modellerdir. Girdi yönlü ya da çıktı yönlü olsun, tüm VZA modellerinin ortak özelliği, hangi *KVB*'lerin etkin oldukları ve etkinlik sınırını oluşturdukları, etkin ve etkin olmayan *KVB*'lerin tespit edilmesi şeklinde bir sınıflandırma yapmalarıdır. Girdi yönlü ve çıktı yönlü kullanımlar arasındaki farklılık etkinlik sınırının şeklinde ortaya çıkabilir. Birimlerin etkin ve etkin olmayan şeklinde sınıflandırılıp etkinlik sınırının oluşturulmasından sonra etkin olmayan *KVB*'ler için girdilerindeki fazlalıklar ya da çıktılarındaki azlıklar üzerine politikalar geliştirilebilir.

Charnes, Cooper ve Rhodes (Charnes ve diğ., 1978) tarafından önerilen ilk VZA modeli yazarların baş harfleri ile anılan CCR modelidir. Bu model ölçeğe göre sabit getiri varsayımı altında çalışmaktadır yani girdilerdeki belli oranda yapılacak değişiklik çıktılarda da aynı oranda değişikliğe neden olmaktadır. Örneğin bir birim girdi ile 5 birim çıktı üretimi söz konusu ise  $k$  birim girdi ile  $5k$  birim çıktı üretimi söz konusu olur, yani girdilerdeki artış ya da azalış aynı miktarda çıktılara yansır. Ölçeğe göre sabit getirinin söz konusu olduğu VZA modellerinde etkinlik sınırı orijinden başlayıp, etkin olan karar verme birim(ler)inden geçen bir doğru ile temsil edilmektedir. Ölçeğe göre değişken getirili modellerde de vardır ve bu modellerde girdilerde yapılacak değişiklik çıktı da farklı oranlarda değişiklik oluşturulabilir. Bu tür durumlar BCC tabanlı VZA modelleri ile incelenebilir.

Performansı değerlendirilecek  $n$  tane karar verme birimi olsun.  $x_{ij}$  ( $i = 1, \dots, m$ ) ve  $y_{rj}$  ( $r = 1, \dots, s$ )  $KVB_j$  için girdi ve çıktı değerlerini gösterebilir.

Çıktıların ve girdilerin ağırlıklı toplamlarına dayanan etkinlik ölçüsü (1)'de verildiği gibi tanımlanabilir.

$$Etkinlik = \frac{\text{Çıktıların Ağırlıklı Toplamı}}{\text{Girdilerin Ağırlıklı Toplamı}} \quad (1)$$

VZA değerlendirmesi göreceli etkinlik olduğundan her bir birim için ayrı ayrı hesaplanması gerekmektedir. Değerlendirme altındaki *KVB*,  $k$  indisi ile diğerlerini ise  $j$  indisi ile gösterilsin. Etkinlik skorları oran formunda,

## VERİ ZARFLAMA ANALİZİNDE İYİMSER VE KÖTÜMSER KARAR TEORİLERİNE DAYANAN YENİ BİR YAKLAŞIM

$$E_k = \max \frac{\sum_{r=1}^s u_{rk} y_{rk}}{\sum_{i=1}^m v_{ik} x_{ik}}$$

Kısıtlar:

$$\sum_{i=1}^m v_{ik} x_{ik} = 1 \quad 2)$$

$$\frac{\sum_{r=1}^s u_{rj} y_{rj}}{\sum_{i=1}^m v_{ij} x_{ij}} \leq 1, \quad j = 1, 2, \dots, n$$

$$u_r, v_i \geq 0, \quad r = 1, \dots, s, \quad i = 1, \dots, m$$

biçiminde tanımlanabilir. Burada  $u_r$  ve  $v_i$  sırasıyla çıktı ve girdi ağırlıklarını göstermektedir.  $\sum_{r=1}^s u_{rj} y_{rj}$  çıktı toplamını,  $\sum_{i=1}^m v_{ij} x_{ij}$  ise girdi toplamını göstermektedir. *Çıktı/Girdi* oranı  $E_k$ , optimal  $u_r$  ve  $v_i$  girdi-çıktı ağırlıklarını elde ederek maksimum yapılmaya çalışılan amaç fonksiyonudur.  $\frac{\sum_{r=1}^s u_{rj} y_{rj}}{\sum_{i=1}^m v_{ij} x_{ij}} \leq 1$  kısıtı, aynı optimal  $u_r$  ve  $v_i$  girdi-çıktı ağırlıklarıyla tüm karar verme birimlerinin etkinlik skorlarının 1 ve 1'den küçük kalacak şekilde ayarlanmasını sağlar. Çözüm sonunda elde edilen optimal ağırlıklar yardımı ile her bir birimin etkinlik skorları hesaplanır ve söz gelimi  $KVB_k$  için  $E_k^* = 1$  ise  $k - \text{ıncı } KVB_k$  etkin bir birim olarak değerlendirilir.

(2) ile verilen model temel etkinlik ölçme modeli olmasına rağmen, doğrusal olmayan bir yapıda olduğu için hesaplama zorlukları içermektedir. Bu nedenle, girdiler toplamı 1'e eşitlenerek klasik CCR modeli  $KVB_k$  için (3)'de verildiği gibi elde edilebilir.

$$E_k = \max \sum_{r=1}^s u_{rk} y_{rk}$$

Kısıtlar

$$\sum_{i=1}^m v_{ik} x_{ik} = 1 \quad 3)$$

$$\sum_{r=1}^s u_{rj} y_{rj} - \sum_{i=1}^m v_{ij} x_{ij} \leq 0, \quad j = 1, 2, \dots, n$$

$$u_{rj}, v_{ij} \geq 0, \quad r = 1, \dots, s, \quad i = 1, \dots, m, \quad j = 1, 2, \dots, n$$

Bu modelden, optimal  $u_r$  ve  $v_i$  çıktı-girdi ağırlıkları elde edildikten sonra herhangi bir birimin söz gelimi  $KVB_k$ 'nin etkinlik değeri  $E_k = \sum_{r=1}^s u_{rk} y_{rk} / \sum_{i=1}^m v_{ik} x_{ik}$  olarak hesaplanır.

(3) ile verilen CCR modelinde her bir  $KVB$  için ağırlıklı girdiler toplamı 1'e eşit olması kısıtı altında, ağırlıklı çıktılar toplamı maksimum yapılmaya çalışılarak optimal çıktı-girdi ağırlıkları elde edilmeye çalışılmaktadır.  $\sum_{r=1}^s u_{rj} y_{rj} - \sum_{i=1}^m v_{ij} x_{ij} \leq 0$  kısıtı ile de her bir birim için çıktılar ağırlıklı toplamının girdilerin ağırlıklı toplamından küçük olmasını sağlamaktadır. Bu sayede *Çıktı/Girdi* oranı her bir karar verici için en fazla 1 olabilir. Buradan her bir  $KVB$  için elde edilebilecek optimum ağırlıklı çıktı toplamı en fazla 1 olabilir ve bu durumda ilgili  $KVB$  etkin olur. Etkin olmayan birimler için ise çıktılar ağırlıklı toplamı, yani etkinlik skoru 1'den küçük olacaktır.

# VERİ ZARFLAMA ANALİZİNDE İYİMSER VE KÖTÜMSER KARAR TEORİLERİNE DAYANAN YENİ BİR YAKLAŞIM

## 2.2. Veri Zarflama Analizi Uygulama Aşamaları

VZA yönteminin performans ve etkinlik karşılaştırılması içeren bir çalışmada ölçüm aracı olarak kullanılması için çalışmaya uygunluk gösterip göstermediğinin saptanması, uygulama aşamalarının ve özellikle seçilecek modelin doğru bir şekilde tespiti gereklidir.

### 2.2.1. Karar Verme Birimlerinin Belirlenmesi

VZA, karar verme birimlerinin girdi ve çıktıları ile göreceli performanslarının değerlendirilmesinde kullanılan bir tekniktir. Birimlerin karşılaştırılabilir yani homojen olması gerekir.

Karar verme birimlerinin belirlenmesinde dikkat edilmesi gereken hususlar aşağıda verilmiştir:

- a) Birimler aynı girdileri kullanıp aynı çıktıları üretmeleri gerekmektedir.
- b) Tüm birimlerin aynı şartlarda çalışmaları gerekmektedir.
- c) Birimler girdi ve çıktı değerlerindeki farklılıklar dışında aynı girdi ve çıktılara sahip olmalıdırlar.

VZA uygulamalarında, karar verme birimlerinin sayısının belirlenmesi de önemli bir konudur. Karar verme birimi sayısının girdi-çıkıtı değişkenlerinin toplamından en az iki kat daha fazla olması önerilmiştir. Bu kural VZA literatüründe parmak kuralı (rule of thumb) olarak bilinmektedir (Örkcü ve Bal, 2011).

### 2.2.2. Girdi ve Çıktıların Belirlenmesi

Girdi ve çıktıların seçimi de karar verme birimlerinin tespiti ve sayısı kadar önemli bir problemdir. Elde edilecek performanslar ve etkinlik skorları doğrudan girdi ve çıktılara bağlıdır. Girdilerin ve çıktıların arasında nedensel bir bağ bulunması, birbirleri ile ilişkili olmaları gerekir. Ele alınan probleme özgü önemli bir girdinin veya çıktının dahil edilmemesi ya da problemin özü ile ilgisi olmayan bir değişkenin alınması elde edilecek skor değerleri ile gerçekleştirilecek politikaların yanlış olmasına sebep olabilir. Girdi ve çıktıların seçiminde literatürdeki benzer çalışmaların incelenmesi veya konu ile ilgili uzmanların fikirlerine başvurulması gerekmektedir.

### 2.2.3. Verilerin Elde Edilebilirliği ve Güvenirliliği

Girdi ve çıktıların tespitinden sonra, verilerin temin edilmesi gerekir. Herhangi bir birim için girdi ya da çıktılardan herhangi birisinde verilerin elde edilememesi durumunda söz konusu birim analizden çıkarılır. Verilerin güvenli kaynaklardan alınması gerekir.

### 2.2.4. Göreceli Etkinliğin Ölçülmesi

Performans değerlendirmesi ve etkinlik skorlarının hesaplanması için en uygun VZA modelinin kullanılması gerekir. Örneğin, ölçek farklılıklarının olduğu bir çalışmada ölçeğe sabit getiri varsayımına dayanan CCR modelinin kullanılması yeterli olmayacaktır, bu durumda BCC modeli de analize dâhil edilmelidir.

### 2.2.5. Etkinlik Değerleri ve Referans Grupları

Uygun bulunan VZA modeli çözüldükten sonra birimler etkinlik skorlarına göre etkin ve etkin olmayanlar şeklinde sınıflandırılırlar. Etkinlik skoru 1'e eşit olan birimler etkinlik sınırını oluştururlar. Etkinlik skoru 1'den küçük olan birimler ise etkin olmayan birimlerdir ve bu birimlerin göreceli etkinlik skorları etkinlik sınırına olan uzaklıkları kadardır.

Model çözümünden sonra, doğrusal programlama teorisinden de faydalanarak, veri grubundaki etkin olmayan birimlerin her biri için etkin sınır üzerindeki bir grup etkin birim referans grubu olarak belirlenir.

### 2.2.6. Etkin Olmayan Karar Verme Birimleri İçin Hedef Değer Belirlenmesi

Etkin olmayan birimler kendilerine referans olan birimlere göre girdilerini ve çıktılarını düzenleyerek etkinlik skorlarını yükseltmeye çalışırlar. Girdilerde veya çıktılarda olabilecek

## VERİ ZARFLAMA ANALİZİNDE İYİMSER VE KÖTÜMSER KARAR TEORİLERİNE DAYANAN YENİ BİR YAKLAŞIM

değişikliklerde değişkenler üzerindeki fiziksel veya kontrol edilemeyen durumlara da dikkat edilmesi önemlidir, yani değişkenler üzerindeki yapılacak artış ya da azalışların reel gerçekliklerle de uyumlu olması gerekir.

### 2.2.7. Etkin Karar Verme Birimlerinin Karşılaştırılması

Karar verme birimleri, uygun VZA modelinin çözümlü etkinlik skorlarının elde edilmesi sonunda bulunan etkinlik skorlarına göre sıralanmaktadır. Fakat analiz sonucunda etkin bulunan karar verme birimlerine "1" etkinlik değeri atanması, etkin olan birimlerin sıralanmasına imkân vermemektedir. Bu problemin çözümü için çok sayıda yöntem geliştirilmiştir (Anderson ve diğ., 2002; Örcü ve Bal, 2011).

Karar verme birimlerinin sıralanması için önerilen ilk yöntem Sexton ve diğ. (1986) tarafından geliştirilen çapraz etkinlik değerlendirme yöntemidir. Her bir *KVB*'nin etkinliğini kendisinin ve diğer birimlerin optimal ağırlıklarına göre yeniden değerlendirme esasına dayanır. Bu yaklaşımda, önce her bir birim için optimal girdi-çıkı ağırlıkları elde edilir ve etkinlik skorları bulunur. Her birim için elde edilen optimal ağırlıklar ile her birimin değişkenleri eşlenerek çapraz etkinlik skorları elde edilir. Her birim için bu işlem tamamlandığında köşegenlerinde her birimin klasik VZA skoru köşegen dışı elemanlarında ise çapraz skorların bulunduğu birim sayısı kadar boyutlu çapraz etkinlik matrisi oluşturulmuş olur. Üçüncü bölümde bu yöntem ayrıntılı olarak ele alınacaktır.

Karar verme birimlerinin sıralanması için literatürde önemli bir yer tutan diğer bir yöntem de Andersen ve Petersen (1993)'in geliştirdiği süper etkinlik yaklaşımıdır. Bu yöntemde incelenen karar verme birimi veri kümesinden çıkartılır ve model her birim için yeniden çözümlenerek süper etkinlik skorları elde edilir. Klasik CCR değerlendirmesinde etkin olmayan birimlerin skorları süper etkinlik değerlendirmesinde de aynı kalırken, 1 etkinlik skoruna sahip birimlerin süper etkinlik skorları 1'den büyük bir değere sahip olacaktır. Birimler süper etkinlik skorlarına göre sıralanabilirler. Değerlendirme altındaki birim için, CCR tabanlı süper etkinlik modeli,

$$SE_k = \max \sum_{r=1}^s u_{rk} y_{rk}$$

Kısıtlar

$$\sum_{i=1}^m v_{ik} x_{ik} = 1 \quad 4)$$

$$\sum_{r=1}^s u_{rj} y_{rj} - \sum_{i=1}^m v_{ij} x_{ij} \leq 0, \quad j = 1, 2, \dots, n; j \neq k$$

$$u_{rj}, v_{ij} \geq 0, \quad r = 1, \dots, s, \quad i = 1, \dots, m, \quad j = 1, 2, \dots, n$$

olarak modellenmektedir.

Model (4), veri kümeden değerlendirme altındaki biriminin çıkartılması dışında (3) ile verilen CCR modeli ile aynıdır. Bu yöntemin aldığı en büyük eleştiri, ölçüğe göre değişken getirinin uygun olduğu çalışmalarda yani BCC tabanlı süper etkinlik model uygulamalarında sınırsız çözüm vermesi ve dolayısıyla birimlerinin sıralanamamasıdır.

Karar verme birimlerinin sıralanması için çapraz etkinlik ve süper etkinlik yöntemleri dışında, Kanonik Korelasyon Analizi ve Diskriminant Analizi gibi istatistiksel yöntemlere de dayanan başka yöntemlerde geliştirilmiştir.



### 3. ÇAPRAZ ETKİNLİK YAKLAŞIMI

$u_{rk}^*$  ( $r = 1, \dots, s$ ) ve  $v_{ik}^*$  ( $i = 1, \dots, m$ ), model (3) çözüldükten sonra elde edilen  $KVB_k$ 'ye ilişkin optimal çözümler olsunlar. Modelin çözümünden,  $E_k^* = 1$  ise  $KVB_k$  etkindir.  $KVB_k$ 'nin optimal ağırlıkları ve  $KVB_j$ 'nin girdi-çıkıtı değişkenleri kullanılarak elde edilen  $E_{kj} = \frac{\sum_{r=1}^s u_{rk}^* y_{rj}}{\sum_{i=1}^m v_{ik}^* x_{ij}}$  değeri  $KVB_j$  için çapraz etkinlik skoru olmaktadır. Tüm karar verme birimleri için bu hesaplamalar yapıldığında birim sayısı kadar boyutlu çapraz etkinlik matrisi de oluşmaktadır. Çapraz etkinlik matrisinin köşegenlerinde her birimin klasik VZA skoru yer almaktadır. Örneğin matrisin  $(k, k)$  hücresinde  $E_{kk}^*$  değeri vardır ve bu değer  $KVB_k$  için kendi değişkenleri ve kendi optimal ağırlıkları ile elde edilen klasik VZA skorudur ( $E_{kk}^* = \sum_{r=1}^s u_{rk}^* y_{rk}$ ).  $j = 1, \dots, n$  olmak üzere diğer  $KVB_j$  birimleri için ise çapraz etkinlik değerleri  $\bar{E}_j = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n E_{kj}$  şeklinde  $E_{kj}$ 'lerin ortalaması alınarak bulunur.

Çapraz etkinlik matrisinde köşegen elemanları klasik VZA skorları ( $E_{kk}^*$ ) olduğundan öncelikle (3) ile verilen CCR modeli çözülerek her bir birim için etkinlik skorları elde edilir. Çapraz etkinlik değerlendirmesinde hangi model kullanılırsa kullanılsın her birimin klasik VZA skoru korunarak değişken ve optimal ağırlık çaprazlaması ile birimlerin birbirlerini nasıl etkilediği araştırılmaktadır. Klasik VZA modelinin verdiği çözümler genellikle çoklu optimallik göstermektedir. Bu durum her farklı elde edilecek optimal ağırlık için farklı bir çapraz etkinlik matrisinin ve dolayısı ile farklı çapraz etkinlik skorlarının elde edilmesine yol açacaktır. Böyle bir durumda çapraz etkinlik skorları oluşturulacak politikalar için güven vermeyecektir. Çoklu optimal durumundan kaynaklı tutarsızlıkları elimine etmek için, her bir  $KVB$ 'nin klasik etkinlik skorunu koruyacak şekilde çapraz etkinlik yaklaşımları geliştirilmiştir. Bu amaçla, Doyle ve Green (1994) tarafından agresif (aggressive) ve yardımsever (benevolent) çapraz etkinlik modelleri önerilmiştir. Agresif çapraz etkinlik değerlendirmesinde ilgili  $KVB$ 'nin etkinlik skoru korunurken, diğer  $KVB$ 'lerin etkinlik skorları en küçük olmaya zorlanmaktadır. Başka bir deyişle bu model birimlere karşı agresif bir tutum sergilemektedir. Agresif çapraz etkinlik modeli, (5) ile verilmektedir.

$$\max \sum_{r=1}^s u_{rk} \left( \sum_{j=1, j \neq k}^n y_{rj} \right)$$

Kısıtlar

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^m v_{ik} \left( \sum_{j=1, j \neq k}^n x_{ij} \right) &= 1 \\ \sum_{r=1}^s u_{rk} y_{rk} - E_{kk}^* \sum_{i=1}^m v_{ik} x_{ik} &= 0 \\ \sum_{r=1}^s u_{rj} y_{rj} - \sum_{i=1}^m v_{ij} x_{ij} &\leq 0, \quad j = 1, 2, \dots, n; j \neq k \\ u_{rj}, v_{ij} &\geq 0, \quad r = 1, \dots, s; i = 1, \dots, m, j = 1, 2, \dots, n \end{aligned} \tag{5}$$

Yardımsever çapraz etkinlik değerlendirmesinde ise bir birim hem kendinin etkinlik skorlarını korur hem de diğer birimlerin etkinlik skorlarını maksimum yapmaya çalışır. Yardımsever çapraz etkinlik modeli, (6) ile verilmektedir.

## VERİ ZARFLAMA ANALİZİNDE İYİMSER VE KÖTÜMSER KARAR TEORİLERİNE DAYANAN YENİ BİR YAKLAŞIM

$$\min \sum_{r=1}^s u_{rk} \left( \sum_{j=1, j \neq k}^n y_{rj} \right)$$

Kısıtlar

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^m v_{ik} \left( \sum_{j=1, j \neq k}^n x_{ij} \right) &= 1 \\ \sum_{r=1}^s u_{rk} y_{rk} - E_{kk}^* \sum_{i=1}^m v_{ik} x_{ik} &= 0 \\ \sum_{r=1}^s u_{rj} y_{rj} - \sum_{i=1}^m v_{ij} x_{ij} &\leq 0, \quad j = 1, 2, \dots, n; j \neq k \\ u_{rj}, v_{ij} &\geq 0, \quad r = 1, \dots, s, \quad i = 1, \dots, m, \quad j = 1, 2, \dots, n. \end{aligned} \quad 6)$$

Wang ve Chin (2010b), ne agresif ne de yardımsever olan tarafsız (neutral-nötr) bir çapraz verimlilik modeli önermiştir. Bu modelde, her *KVB*, diğer *KVB*'lere etkilerini düşünmeden ağırlıkları sadece kendi bakış açısıyla belirler. Doğrusal programlama biçimindeki bu nötr model, (7)'de verildiği gibidir:

$$\max \delta$$

Kısıtlar

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^m v_{ik} x_{ik} &= 1 \\ \sum_{r=1}^s u_{rk} y_{rk} &= E_k^* \\ \sum_{r=1}^s u_{rj} y_{rj} - \sum_{i=1}^m v_{ij} x_{ij} &\leq 0, \quad j = 1, 2, \dots, n; j \neq k \\ u_{rk} y_{rk} - \delta &\geq 0, \quad r = 1, \dots, s \\ u_{rj}, v_{ij} &\geq 0, \quad r = 1, \dots, s, \quad i = 1, \dots, m, \quad j = 1, 2, \dots, n \\ \delta &\geq 0 \end{aligned} \quad 7)$$

Bu modelde ilgili *KVB* sadece kendisiyle ilgilidir, çıktı ağırlıklarını sadece kendi bakış açısından belirler. Bu modelde  $E_k^*$  değeri klasik CCR modelinden elde edilen etkinlik değeridir. Wang ve diğ. (2011a), çapraz etkinlik değerlendirmesi için eş zamanlı olarak nötr bir girdi ve çıktı ağırlığı belirleme modeli önermiştir. Bu model, (8) ile verilmektedir.

$$\max \alpha \cdot \delta + \beta \cdot \gamma$$

Kısıtlar

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^m v_{ik} x_{ik} &= 1 \\ \sum_{r=1}^s u_{rk} y_{rk} &= E_k^* \end{aligned} \quad 8)$$

## VERİ ZARFLAMA ANALİZİNDE İYİMSER VE KÖTÜMSER KARAR TEORİLERİNE DAYANAN YENİ BİR YAKLAŞIM

$$\begin{aligned} \sum_{r=1}^s u_{rj}y_{rj} - \sum_{i=1}^m v_{ij}x_{ij} &\leq 0, \quad j = 1, 2, \dots, n; j \neq k \\ u_{rk}y_{rk} - \delta &\geq 0, \quad r = 1, \dots, s \\ v_{ik}x_{ik} - \gamma &\geq 0, \quad i = 1, \dots, m \\ u_{rj}, v_{ij} &\geq 0, \quad r = 1, \dots, s, i = 1, \dots, m, j = 1, 2, \dots, n \\ \delta, \gamma &\geq 0 \end{aligned}$$

Bu modelde,  $E_k^*$  değeri klasik CCR modelinden elde edilen etkinlik skor değeridir.  $\alpha \geq 0$  ve  $\beta \geq 0$  değerleri  $\delta$  ve  $\gamma$  amaçları için  $\alpha + \beta = 1$  olacak şekilde ağırlık katsayılarıdır. Wong ve Beasley (1990),  $v_{ik}x_{ik}$  ( $i = 1, \dots, m$ ) değerini  $KVB_k$  için  $i$  girdisinin göreceli önemi olarak tanımlamıştır. Buradan,  $\gamma$  değerinin ekonomik anlamı ilgili girdinin minimum göreceli önemi olarak tanımlanabilir. Benzer şekilde,  $u_{rk}y_{rk}$  için  $\delta$  değeri, çıktı için minimum göreceli önem olarak tanımlanabilir. Wang et al. (2011a),  $\alpha = \beta = 0.5$  ve  $\alpha = 0.8, \beta = 0.2$  değerlerini kullanarak modelin sonuçlarını elde etmiştir ve sonuçların  $\alpha$  ve  $\beta$  değerlerinden etkilenmediğini göstermiştir. Wang ve diğ. (2011a) hem girdi hem de çıktı ağırlıklarının için sıfırdan farklı değerler elde etmede başarılı olmaktadır.

Liang ve diğ. (2008b), çapraz etkinlik skorlarının hesaplanması için oyun teorisine dayanan bir algoritma önermişlerdir. Bu yaklaşımda, her bir birim bir oyuncu mantığı ile hareket etmekte ve optimal ağırlıklarını seçerken de oyuncu mantığı ile diğer birimlere göre davranmaktadır. İyi bir yaklaşımla değerlendirme altındaki karar verme birimi diğer birimlerin etkinlik skorlarını değiştirmeden kendi skorunu maksimum yapmaya çalışabilir. Bu yaklaşım yardımsever çapraz etkinlik değerlendirmesi ile benzeşmektedir.  $KVB_k$  için iyimser oyun teorisine dayalı çapraz etkinlik değerlendirmesi modeli, (9) ile verilmektedir.

$$\max \theta_k = \sum_{r=1}^s u_r^d y_{rk}$$

Kısıtlar:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^m v_{ik}x_{ik} &= 1 \\ \sum_{r=1}^s u_{rj}y_{rj} - \sum_{i=1}^m v_{ij}x_{ij} &\leq 0, \quad j = 1, 2, \dots, n \\ \alpha_d \sum_{i=1}^m v_{ik}x_{id} - \sum_{r=1}^s u_{rk}y_{rd} &\leq 0, \quad d = 1, 2, \dots, n \\ u_{rk}^d, v_{ik}^d &\geq 0, \quad r = 1, \dots, s; i = 1, \dots, m, j = 1, 2, \dots, n \end{aligned} \tag{9}$$

Model (9), değerlendirme altındaki birimin yani  $KVB_k$ 'nin etkinlik skorunun hesaplanmasında  $KVB_d$  ( $d = 1, 2, \dots, n$ ) ile gösterilen diğer tüm birimleri gözününe alan bir çalışma prensibine dayanmaktadır. Bu modelde, her  $d$  oyuncusu yani  $KVB_d$  birimi için  $\sum_{r=1}^s u_r^d y_{rd} / \sum_{i=1}^m v_i^d x_{id}$  etkinlik skorunun başlangıçta belirlenen  $\alpha_d$  değerini aşmaması kısıtı altında, değerlendirme altındaki  $KVB_k$  biriminin etkinlik skoru maksimum yapılmaya çalışılmaktadır. Bu modelde  $\alpha_d$ , modele başlangıçta verilen ve 1'den küçük olmak üzere seçilen bir başlangıç değeridir. Bu değer, genellikle  $KVB_d$  birimi için klasik CCR optimal ağırlıkları kullanılarak hesaplanan çapraz etkinlik skoru olmaktadır. Liang ve diğ. (2008b),  $\alpha_d$  başlangıç değerlerinin seçiminin sonuçları etkilemediğini göstermişlerdir. Algoritma sonlu bir adım sonra yakınsadığında, her birim için elde edilecek  $\alpha_d$  değeri iyimser oyun tabanlı

## VERİ ZARFLAMA ANALİZİNDE İYİMSER VE KÖTÜMSER KARAR TEORİLERİNE DAYANAN YENİ BİR YAKLAŞIM

yaklaşım ile hesaplanan çapraz etkinlik skoru olacaktır. Model (9), değerlendirme altındaki her birim için her bir  $KVB_d$  oyuncusuna göre çözümlenir ve bu sayede birim sayısı kadar boyutlu çapraz etkinlik matrisi oluşmuş olur.  $u_{rk}^{d*}$  ( $r = 1, \dots, s$ ) ve  $v_{ik}^{d*}$  ( $i = 1, \dots, m$ ) ağırlıkları, değerlendirme altındaki  $KVB_k$  için model (9)'dan elde edilen optimal çözümleri gösterebilirler. Klasik CCR modeline benzer şekilde, (9) ile verilen oyun tabanlı modelde de  $\sum_{i=1}^m v_{ik}^d x_{ik} = 1$  olarak alındığından, değerlendirme altındaki  $KVB_k$  birimi için oyun temelli ortalama çapraz etkinlik skoru (10) ile verilen eşitlik aracılığı ile elde edilir.

$$\alpha_k = \frac{1}{n} \sum_{d=1}^n \sum_{r=1}^s u_{rk}^{d*} y_{rk}. \quad (10)$$

Liang ve diğ. (2008b)'ye benzer şekilde (9) ile verilen iyimser oyun kuramına dayanan modelin algoritması aşağıda verildiği gibi oluşturulabilir:

**Adım 1:** (3) ile verilen CCR modeli her bir birim için ayrı ayrı çözülür ve elde edilen optimal ağırlıklar yardımıyla  $\alpha_d$  başlangıç çapraz etkinlik skorları hesaplanır.

**Adım 2:** Model (9)'un optimal çözümleri elde edilir.  $u_{rk}^{d*}(\alpha_d^t)$  optimal ağırlıkları model 9'dan elde edilen çözümler olmak üzere,  $\alpha_k^2 = \frac{1}{n} \sum_{d=1}^n \sum_{r=1}^s u_{rk}^{d*}(\alpha_d) y_{rk}$  ya da genel format olarak  $\alpha_k^{t+1} = \frac{1}{n} \sum_{d=1}^n \sum_{r=1}^s u_{rk}^{d*}(\alpha_d^t) y_{rk}$  olsun.

**Adım 3:** Bazı  $k$ 'lar ( $k = 1, \dots, n$ ) için,  $|\alpha_k^{t+1} - \alpha_k^t| \geq \varepsilon$  ise,  $\alpha_d = \alpha_d^{t+1}$  alınır ve Adım 2'ye gidilir (Burada,  $\varepsilon$ , 0.0001 gibi küçük pozitif bir sayıdır). Tüm  $k$ 'lar ( $k = 1, \dots, n$ ) için,  $|\alpha_k^{t+1} - \alpha_k^t| < \varepsilon$  ise algoritma sonlandırılır ve  $\alpha_d^{t+1}$  değeri  $KVB_d$  için iyimser oyun kuramı tabanlı ortalama en iyi çapraz etkinlik skoru olarak alınır.

Benzeri şekilde, diğer  $KVB$ 'lerin çapraz etkinlik skorlarını muhafaza ederek, kendi çapraz etkinlik skorunu minimize etmeye çalışan yani kötümser oyun teorisi tabanlı model, (11) ile verilmektedir.

$$\min \theta_k = \sum_{r=1}^s u_r^d y_{rk}$$

Kısıtlar:

$$\begin{aligned} & \sum_{i=1}^m v_{ik} x_{ik} = 1 \\ & \sum_{r=1}^s u_{rj} y_{rj} - \sum_{i=1}^m v_{ij} x_{ij} \leq 0, \quad j = 1, 2, \dots, n \\ & \alpha_d \sum_{i=1}^m v_{ik}^d x_{id} - \sum_{r=1}^s u_{rk}^d y_{rd} \geq 0, \quad d = 1, 2, \dots, n \\ & u_{rk}^d, v_{ik}^d \geq 0, \quad r = 1, \dots, s; \quad i = 1, \dots, m, \quad j = 1, 2, \dots, n \end{aligned} \quad (11)$$

Model (11) için de iteratif adımlar model (9)'a benzer şekilde yürütülür. Model (9), her bir birim için etkinlik skoru hesaplanırken diğer birimlerin şartlarını değiştirmeden iyimser bir yaklaşımla kendi etkinlik skorunu maksimize etmeye çalışırken, model (11) aynı şartlar altında kötümser bir yaklaşımla kendi skorunu minimize etmeye çalışmaktadır yani karşı karşıya kalabileceği en kötü durumu bilmek istemektedir. Bu çalışmada, bir birimin bu yöntemlerle nihai çapraz etkinlik skoru iyimser ve kötümser yaklaşımların ortalaması olarak alınması önerilmektedir.

#### 4. UYGULAMA: ENDÜSTRİYEL ROBOTLARIN PERFORMANSI

Bu çalışmada önerilen yöntemin bir uygulaması olarak endüstriyel robotların performanslarının değerlendirildiği veri seti dikkate alınmıştır (Baker ve Talluri, 1997). 27 robot göz önüne alınmış ve her robot için iki girdi ve iki çıktı ölçümü yapılmıştır. Çıktı değişkenleri olarak; yük kapasitesi (kg) ve hız (m/s) değişkenleri, girdi değişkenleri olarak ise maliyet (\$10,000) ve tekrar edilebilirlik (mm) değişkenleri ölçülmüştür.

Veri seti ve CCR modeli sonuçları (etkinlik skorları ve optimal ağırlıklar) Tablo 1’de, sıralama modellerinin etkinlik skor değerleri Tablo 2’de, birimlerin sıra değerleri ise Tablo 3’de yer almaktadır.

1 nolu endüstriyel robot için CCR modelinin açık yazılımı (12)’de gösterildiği gibidir.

$$E_1 = \max 1.35u_1 + 60u_2$$

Kısıtlar

$$7.20v_1 + 0.150v_2 = 1$$

$$1.35u_1 + 60u_2 - 7.20v_1 - 0.150v_2 \leq 0$$

$$1.105u_1 + 6u_2 - 4.80v_1 - 0.050v_2 \leq 0$$

$$0.75u_1 + 205u_2 - 4v_1 - 2.03v_2 \leq 0 \quad (12)$$

$$u_1, u_2, v_1, v_2 \geq 0$$

CCR modeli tüm  $KVB$ ’ler için ayrı ayrı çözüldüğünde 1, 4, 7, 10, 13, 14, 19, 20 ve 27 nolu robotlar 1 etkinlik skoru ile etkin olarak değerlendirilmişlerdir. Klasik CCR modeli bu birimlere 1 etkinlik skoru atadığı için bu birimleri ayıramamaktadır yani sıralayamamaktadır.

Elde edilen CCR model sonuçlarından bu etkin birimlerin optimal ağırlıklarında çoklu optimal çözümlere sahip oldukları görülebilir. Başka bir ifade ile, bu birimler için aynı 1 etkinlik skorunu veren teorik olarak sayılabilir sonsuz tane farklı optimal girdi ve çıktı ağırlığı elde edilebilir. Bu durumda klasik model ile elde edilen her farklı optimal ağırlığa karşılık farklı çapraz etkinlik skoru elde edilmesi mümkündür. Bu olumsuzluğu elimine etmek için literatürde önerilen süper etkinlik ve çapraz etkinlik modelleri (agresif, yardımsever ve nötr) ile beraber bu çalışmada önerilen iyimser ve kötümser oyun tabanlı çapraz etkinlik yöntemlerinin sonuçları Tablo 2’de gösterilmektedir.

İyimser ve kötümser oyun tabanlı çapraz etkinlik modellerinde,  $\alpha_d$  başlangıç değerleri için, (3) modeli ile verilen klasik CCR’dan bulunan çapraz etkinlik skorları alınmıştır. Liang ve diğ. (2008b), oyun tabanlı modellemede optimal skorların başlangıç çapraz etkinlik skorlarına bağlı olmadığını göstermişlerdir (skorlar çoklu optimal olsa bile). 14 iterasyondan sonra tüm birimler için iyimser oyun tabanlı optimal çapraz etkinlik skorlarına ulaşılmıştır. Benzeri şekilde 11 iterasyondan sonra tüm birimler için kötümser oyun tabanlı optimal çapraz etkinlik skorlarına yakınsama sağlanmıştır. Örnek olarak 1 nolu robot için ulaşılan iyimser oyun tabanlı çapraz etkinlik skorları ve yakınsama Şekil 1’de, kötümser oyun tabanlı çapraz etkinlik skorları ve yakınsama Şekil 2’de gösterilmiştir. İşlem altındaki 1 nolu endüstriyel robota ilişkin değerlendirmeler bu birimin (3) ile verilen klasik VZA modelinden bulunan 0.5934 çapraz etkinlik skoru ile başlamakta, (9) ve (11) ile verilen modellerin iteratif çözümleri sonucunda iyimser oyun tabanlı çapraz etkinlik skoru 0.8109 değerine, kötümser oyun tabanlı çapraz etkinlik skoru ise 0.4685 değerine yakınsamaktadır. Bu iki skorun ortalaması ise 0.6397 olarak hesaplanmış ve 1 nolu robotun nihai oyun tabanlı çapraz etkinlik skoru olarak alınmıştır.

**VERİ ZARFLAMA ANALİZİNDE İYİMSER VE KÖTÜMSER KARAR TEORİLERİNE DAYANAN YENİ BİR YAKLAŞIM**

**Tablo 1: Endüstriyel robot veri seti ve CCR etkinlik skorları**

<i>KVB</i>	$y_1$	$y_2$	$x_1$	$x_2$	$u_1$	$u_2$	$v_1$	$v_2$	CCR Skorları
1	1.35	60	7.2	0.15	0.0143	0.0163	0.1089	1.4414	1
2	1.1	6	4.8	0.05	0.8216	0	0.0088	19.1549	0.904
3	1.27	45	5	1.27	0.2978	0.0033	0.1726	0.1078	0.529
4	0.66	1.5	7.2	0.025	1.5137	0.0006	0.0158	35.4430	1
5	0.05	50	9.6	0.25	0	0.0118	0.0770	1.0447	0.592
6	0.3	1	1.07	0.1	1.6079	0	0.8821	0.5727	0.482
7	1	5	1.76	0.1	0.9468	0.0106	0.5487	0.3428	1
8	1	15	3.2	0.1	0.5362	0.0164	0.2650	1.5187	0.783
9	1.1	10	6.72	0.2	0.3002	0.0048	0.1098	1.3095	0.378
10	1	6	2.4	0.05	0.9121	0.0147	0.3338	3.9792	1
11	0.9	30	2.88	0.5	0.3681	0.0113	0.1898	0.9065	0.671
12	0.15	13.6	6.9	1	0.0065	0.0075	0.0497	0.6574	0.102
13	1.2	10	3.2	0.05	0.7547	0.0094	0.2358	4.9057	1
14	1.2	30	4	0.05	0.3269	0.0203	0.2285	1.7163	1
15	1	47	3.68	1	0.4008	0.0045	0.2323	0.1451	0.613
16	1	80	6.88	1	0.0065	0.0075	0.0497	0.6581	0.604
17	2	15	8	2	0.1866	0.0021	0.1081	0.0675	0.405
18	1	10	6.3	0.2	0.3147	0.0051	0.1151	1.3728	0.365
19	0.3	10	0.94	0.05	1.6449	0.0507	0.8483	4.0512	1
20	0.8	1.5	0.16	2	1.2242	0.0138	0.7095	0.4432	1
21	1.7	27	2.81	2	0.4251	0.0048	0.2463	0.1539	0.851
22	1	0.9	3.8	0.05	0.8289	0	0.0089	19.3250	0.829
23	0.5	2.5	1.25	0.1	1.3127	0.0148	0.7619	0.4760	0.694
24	0.5	2.5	1.37	0.1	1.2046	0.0135	0.6981	0.4361	0.636
25	1	10	3.63	0.2	0.4236	0.0130	0.2094	1.1998	0.553
26	1.25	70	5.3	1.27	0.1706	0.0053	0.0880	0.4202	0.581
27	0.75	205	4	2.03	0	0.0049	0.2500	0	1

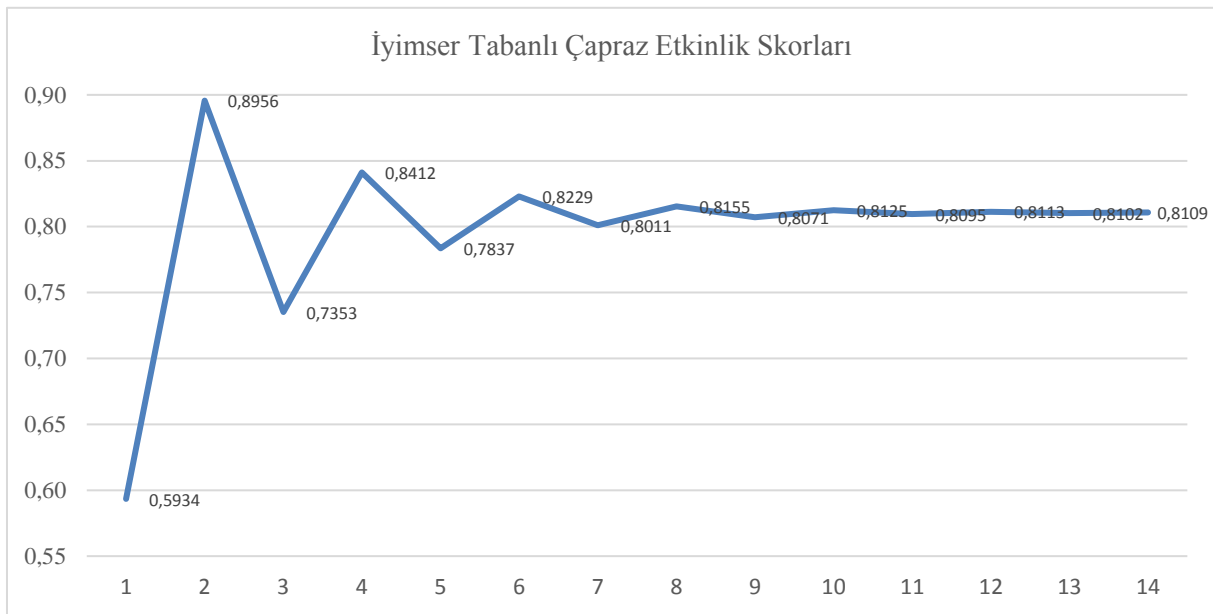
**Tablo 2: Endüstriyel robot veri setinden elde edilen etkinlik skor değerleri**

<i>KVB</i>	SE	Agresif	Yardımsver	Nötr	Oyun tabanlı-iyimsen	Oyun tabanlı-kötümsen	Oyun tabanlı
1	1.012	0.593	0.6301	0.6801	0.8109	0.4685	0.6397
2	0.904	0.485	0.5126	0.4958	0.6014	0.2952	0.4483
3	0.529	0.339	0.3869	0.3285	0.4602	0.1935	0.3269
4	1.100	0.282	0.2985	0.3001	0.3651	0.1725	0.2688
5	0.592	0.189	0.2385	0.2385	0.3513	0.1645	0.2579
6	0.482	0.320	0.3385	0.3178	0.4342	0.1805	0.3074
7	1.322	0.768	0.7699	0.7798	0.9824	0.6825	0.8325
8	0.783	0.595	0.6485	0.6185	0.7559	0.4125	0.5842
9	0.378	0.282	0.2984	0.2701	0.3585	0.1640	0.2613
10	1.043	0.737	0.7896	0.7488	0.9151	0.6521	0.7836
11	0.671	0.472	0.4962	0.4888	0.6259	0.3215	0.4737
12	0.102	0.060	0.0952	0.0755	0.0883	0.0125	0.0504
13	1.091	0.747	0.7985	0.7785	0.8998	0.6085	0.7542
14	1.769	0.829	0.8921	0.8452	0.9639	0.6789	0.8214
15	0.613	0.399	0.4258	0.4001	0.5412	0.2158	0.3785
16	0.604	0.372	0.3829	0.3655	0.5341	0.2014	0.3678
17	0.405	0.227	0.2398	0.2328	0.3180	0.1587	0.2384
18	0.365	0.274	0.2896	0.2555	0.3490	0.1598	0.2544
19	1.021	0.705	0.7285	0.7285	0.9426	0.6341	0.7884
20	8.265	0.386	0.4081	0.3801	0.5328	0.2018	0.3673
21	0.852	0.405	0.4078	0.4158	0.5745	0.2187	0.3966
22	0.829	0.474	0.4958	0.4885	0.6059	0.2987	0.4523
23	0.694	0.494	0.5081	0.5085	0.6519	0.3541	0.5030
24	0.636	0.462	0.5298	0.4852	0.6050	0.2904	0.4477
25	0.553	0.415	0.4285	0.4201	0.5373	0.2541	0.3957
26	0.581	0.399	0.4082	0.3884	0.5355	0.2359	0.3857
27	3.880	0.657	0.6789	0.6985	0.9051	0.6169	0.7610

**VERİ ZARFLAMA ANALİZİNDE İYİMSER VE KÖTÜMSER KARAR TEORİLERİNE DAYANAN YENİ BİR YAKLAŞIM**

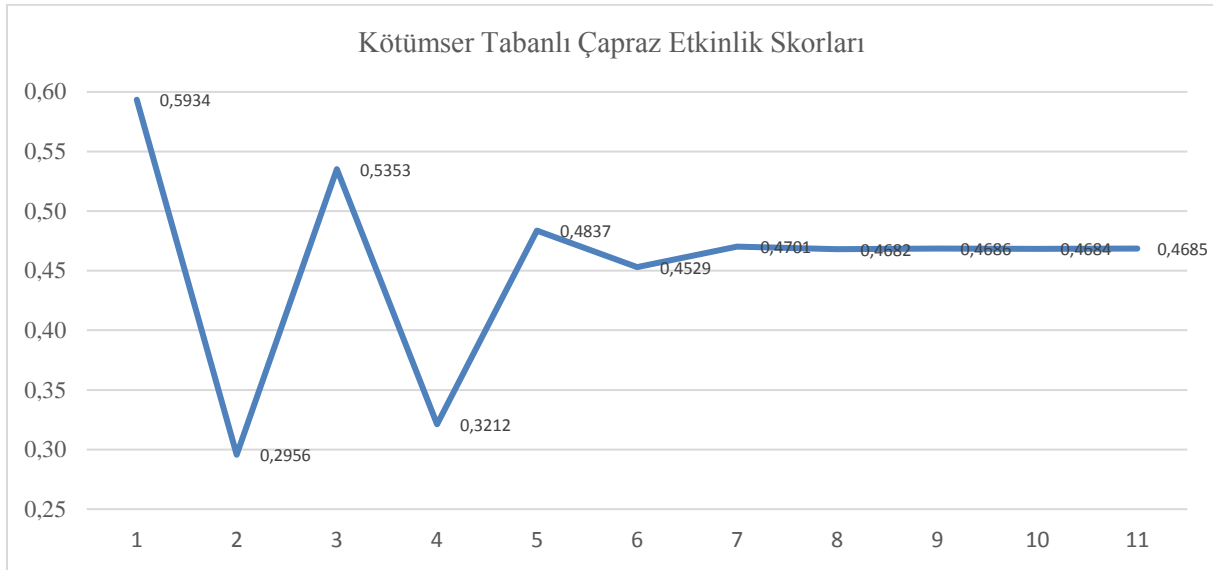
**Tablo 3: Endüstriyel robot veri setinden elde edilen sıralama değerleri**

KVB	SE	Agresif	Yardımseser	Nötr	Oyun tabanlı
1	9	8	8	7	7
2	10	10	10	10	11
3	22	20	19	20	20
4	5	23	22	22	22
5	19	26	26	25	24
6	23	21	21	21	21
7	4	2	4	2	1
8	13	7	7	8	8
9	25	22	23	23	23
10	7	4	3	4	4
11	15	12	12	11	10
12	27	27	27	27	27
13	6	3	2	3	6
14	3	1	1	1	2
15	17	16	14	16	17
16	18	19	2	19	18
17	24	25	25	26	26
18	26	24	24	24	25
19	8	5	5	5	3
20	1	18	17	18	19
21	11	15	18	15	14
22	12	11	13	12	13
23	14	9	11	9	9
24	16	13	9	13	12
25	21	14	14	14	15
26	20	17	16	17	16
27	2	6	6	6	5



**Şekil 1: 1 nolu robot için iyimser oyun tabanlı çapraz etkinlik skorunun yakınsaması**

## VERİ ZARFLAMA ANALİZİNDE İYİMSER VE KÖTÜMSER KARAR TEORİLERİNE DAYANAN YENİ BİR YAKLAŞIM



**Şekil 2: 1 nolu robot için kötümser oyun tabanlı çapraz etkinlik skorunun yakınsaması**

Tablo 2'deki etkinlik skorları ve Tablo 3'deki sıralama değerleri incelendiğinde, oyun tabanlı çapraz etkinlik yönteminin agresif, yardımsever ve nötr çapraz etkinlik yöntemleri ile oldukça uyumlu olduğu gözlenebilir.

## 5. SONUÇLAR

Klasik VZA ile elde edilen optimal girdi-çıkıtı ağırlıkları genellikle çoklu optimal çözümlere sahip olduğundan, bu optimal ağırlıklar kullanılarak hesaplanan çapraz etkinlik skorları da tutarlı olmayacaktır. Bu çalışmada çapraz etkinlik değerlendirmesi için iyimser ve kötümser oyun teorisi karar kuralları çerçevesinde yeni bir performans değerlendirme yöntemi önerilmiştir. Önerilen yöntemin uygulanabilirliği VZA literatüründe sıklıkla kullanılan bir örnek üzerinde gösterilmiş ve bilinen çapraz etkinlik yöntemleri ile karşılaştırıldığında başarılı sonuçlara ulaşılmıştır.

## 6. KAYNAKÇA

Alcaraz, J., Ramón, N., Ruiz, J. L., & Sirvent, I. (2013). Ranking ranges in cross efficiency evaluations. *European Journal of Operational Research*, 226 (3), 516-521.

Andersen, P. & Petersen, N.C. (1993). A Procedure for Ranking Efficient Units in Data Envelopment Analysis. *Management Science*, 39, 1261-1264.

Anderson, T.R., Hollingsworth, K. & Inman, L. (2002). The fixed weighting nature of a cross-evaluation model. *Journal of Productivity Analysis*, 17(3), 249-255.

Baker, R.C. & Talluri, S. (1997). A Closer Look at The Use of Data Envelopment Analysis for Technology Selection. *Computers and Industrial Engineering*, 32 (1), 101-108.

Charnes, A., Cooper, W.W. & Rhodes, E. (1978). Measuring the efficiency of decision making units. *European Journal of Operational Research*, 2(6), 429-444.

Contreras, I. (2012). Optimizing the rank position of the DMU as secondary goal in DEA cross-evaluation. *Applied Mathematical Modelling*, 36(6), 2642-2648.

Doyle, J. R., & Green, R. H. (1994). Efficiency and cross efficiency in DEA: Derivations, meanings and uses. *Journal of the Operational Research Society*, 45(5), 567-578.



## VERİ ZARFLAMA ANALİZİNDE İYİMSER VE KÖTÜMSER KARAR TEORİLERİNE DAYANAN YENİ BİR YAKLAŞIM

Doyle, J. R., & Green, R. H. (1995). Cross-Evaluation In DEA: Improving Discrimination Among DMUs. *INFOR: Information Systems and Operational Research*, 33(3), 205-222.

Emrouznejad, A., Banker, R. & Neralic, L., (2019). Advances in data envelopment analysis: Celebrating the 40th anniversary of DEA and the 100th anniversary of Professor Abraham Charnes' birthday, *European Journal of Operational Research*, 278(2), 365-367.

Jahanshahloo, G. R., Lofti, F. H., Yafari, Y. & Maddahi, R. (2011). Selecting symmetric weights as a secondary goal in DEA cross efficiency evaluation. *Applied Mathematical Modelling*, 35(1), 544-549.

Khodabakhsh, M. & Aryavas, K. (2017). The cross efficiency in the optimistic–pessimistic framework. *Operational Research*, 17(2), 619-632.

Liang, L., Wu, J., Cook, W. D. & Zhu, J. (2008a). Alternative secondary goals in DEA cross efficiency evaluation. *International Journal of Production Economics*, 113(2), 1025-1030.

Liang, L., Wu, J., Cook, W.D. & Zhu, J. (2008b) The DEA game cross-efficiency mode and its Nash equilibrium. *Operations Research* 56(5), 1278–1288.

Lim, S. (2012). Minimax and maximin formulations of cross efficiency in DEA. *Computers and Industrial Engineering*, 62(3), 726-731.

Liu, W., Wang, Y.M., Lv, S. (2017). An aggressive game cross efficiency evaluation in data envelopment analysis. *Annals of Operations Research*, 259(1-2), 241-258.

Liu, S.T. (2018). A DEA ranking method based on cross efficiency intervals and signal-to-noise ratio. *Annals of Operations Research*, 261(1-2), 207-232.

Oukil, A. & Amin, G.R. (2015). Maximum appreciative cross efficiency in DEA: A new ranking method. *Computers & Industrial Engineering*, 81, 14-21.

Örkcü, H. H. & Bal, H. (2011). Goal programming approaches for data envelopment analysis cross efficiency evaluation. *Applied Mathematics and Computation*, 218(2), 346–356.

Ramón, N., Ruiz, J. L., & Sirvent, I. (2010). On the choice of weights profiles in cross efficiency evaluations. *European Journal of Operational Research*, 207(3), 1564-1572.

Ramón, N., Ruiz, J.L. & Sirvent, I. (2011). Reducing differences between profiles of weights: A “peer-restricted” cross efficiency evaluation. *Omega*, 39(6), 634-641.

Ruiz, J.L. (2013). Cross efficiency evaluation with directional distance functions. *European Journal of Operational Research*, 228(1), 181-189.

Sexton, T. R., Silkman, R. H. & Hogan, A. J. (1986). Data envelopment analysis: Critique and extensions. *New Directions for Evaluation*, 32, 73-105.

Wang, Y. M. & Chin, K. S. (2010a). Some alternative models for DEA cross efficiency evaluation. *International Journal of Production Economics*, 128(1), 332-338.

Wang, Y. M. & Chin, K. S. (2010b). A neutral DEA model for cross efficiency evaluation and its extension. *Expert Systems with Applications*, 37(5), 3666-3675.

Wang, Y.M. & Chin, K.S. (2011). The use of OWA operator weights for cross efficiency aggregation. *Omega*, 39(5), 493-503.

Wang, Y. M., Chin, K. S. & Jiang, P. (2011a). Weight determination in the cross efficiency evaluation. *Computers & Industrial Engineering*, 61(3), 497-502.

Wang, Y.M, Chin, K.S. & Luo, Y. (2011b). Cross efficiency evaluation based on ideal and anti-ideal decision making units. *Expert Systems with Applications*, 38(8), 10312-10319.

Wong, Y. H. B. & Beasley, J. E. (1990). Restricting weight flexibility in data envelopment analysis. *Journal of the Operational Research Society*, 41(9), 829-835.

## **VERİ ZARFLAMA ANALİZİNDE İYİMSER VE KÖTÜMSER KARAR TEORİLERİNE DAYANAN YENİ BİR YAKLAŞIM**

Wu, J., Liang, L., & Yang, F. (2009a). Determination of the weights for the ultimate cross efficiency using Shapley value in cooperative game. *Expert Systems with Applications*, 36(1), 872-876.

Wu, J., Liang, L., Zha, Y. & Yang, F. (2009b). Determination of cross efficiency under the principle of rank priority in cross-evaluation. *Expert Systems with Applications*, 36(3), 4826-4829.

Wu, J., Sun, J., Liang, L. & Zha, Y. (2011). Determination of weights for ultimate cross efficiency using Shannon entropy. *Expert Systems with Applications*, 38(5), 5162-5165.

Wu, J., Sun, J. S. & Liang, L. (2012). Cross efficiency evaluation method based on weight-balanced data envelopment analysis model. *Computers & Industrial Engineering*, 63(2), 513-519.

Wu, J., Chu, J., Sun, J., Zhu, Q. & Liang, L. (2016). Extended secondary goal models for weights selection in DEA cross efficiency evaluation. *Computers & Industrial Engineering*, 93, 143-151.

# **DÜŞÜK MALİYETLİ BİR ADSORBAN OLARAK MANYEZİT ARTIĞI İLE SULU ÇÖZELTİDEN KOBALT GİDERİMİ**

**İlker Kıpçak**

*Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Eskişehir*

*ikipcak@ogu.edu.tr*

## **1. GİRİŞ**

İnsanoğlunun tarihi gelişim sürecine bakıldığında suyun yaşam ve gelişim açısından en önemli kaynaklardan biri olduğu söylenebilir. Bununla birlikte, hızla artan dünya nüfusu, endüstrileşme, plansız kentleşme, tarımsal faaliyetler ve kimyasalların aşırı kullanımı gibi sebeplerle su kirliliği özellikle son yıllarda ciddi bir çevresel sorun teşkil etmeye başlamıştır. Araştırmacılar da kirlilik sorunlarıyla baş edebilmek için ağır metaller, boyalar, biyoparçalanabilir atıklar, nitratlar, fosfatlar, radyoaktif kirleticiler, zararlı ve zehirli kimyasallar gibi kirleticilerin giderimi üzerine yoğun çalışmalar yürütmektedir. Bu atıkların eser miktarı bile yüksek hacimde suyun kirlenmesine neden olarak insan sağlığı ve diğer canlı yaşamı için tehdit oluşturur (Zhang vd., 2016).

Atom ağırlığı 63,5 ile 200,6 arasında ve özgül ağırlığı 5,0'ten büyük olan metalik elementler ağır metal olarak tabir edilir. Ağır metaller yerkabuğunun doğal bileşenleridir ve endüstriyel veya kullanılmış atıklar içinde sucül ortama geçebilir ve hatta topraktan süzülen asit yağmurlarıyla birlikte nehirlere, göllere ve yeraltı sularına ulaşabilir. Ağır metaller toksik metaller (Hg, Cr, Pb, Zn, Cu, Ni, Cd, As, Co, Sn vb.), değerli metaller (Pd, Pt, Ag, Au, Ru vb.) ve radyonüklitler (U, Th, Ra, Am vb.) olmak üzere üç sınıfa ayrılır. Eser elementler olarak bunlardan bazıları (Cu, Co, Fe, Mn, Mo, V, Sr, Se ve Zn) insan metabolizması için gerekli olsa da yüksek derişimler zehirli etkilere yol açar. Bu nedenle Dünya Sağlık Örgütü (WHO) gibi kurumlar su kirliliği seviyesini kontrol altında tutmak amacıyla bu metallerin çevreye kabul edilebilir maksimum deşarj seviyelerini yayınlamaktadır (Wang & Chen, 2009; Raval vd., 2016; WHO, 2011). Ağır metallerden biri olan kobalt da çevreyi etkileyen oldukça toksik bir elementtir. Kobalt, nükleer santraller, madencilik, metalurji, elektro kaplama, boyalar, pigmentler ve elektronik endüstrileri gibi birçok endüstri dalının atık sularında bulunur. Yüksek kobalt düzeyleri felç, ishal, düşük tansiyon, akciğer tahrişi ve kemik bozuklukları gibi çok çeşitli sağlık problemlerine yol açabilir (Al-Shahrani, 2014). Dünya Sağlık Örgütünün içme suyunda Co(II) için müsaade ettiği en yüksek değer 0,05 mg/L'dir (Islam vd., 2018).

Günümüzde, endüstriyel atıksulardan ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında kimyasal çöktürme, membran teknolojileri, elektrokimyasal yöntemler, iyon değişimi ve adsorpsiyon gibi birçok metot kullanılmaktadır. Bununla birlikte her bir metot kendi avantaj ve dezavantajlarını barındırır. Örneğin, kimyasal çöktürme düşük maliyet ve basit işleyiş avantajlarının yanı sıra depolama sorununu da beraberinde getiren çok miktarda kimyasal çökelti oluşumuna neden olur. Membranla ayırma yöntemi ağır metallerin gideriminde yüksek ayırma etkinliği sunmasına rağmen yüksek maliyeti, süreci özellikle büyük ölçeklerde uygulanabilir olmaktan uzaklaştırır. Bu bağlamda adsorpsiyon yöntemi su arıtımında uygulanması kolay, olağanüstü etkili, hızlı ve göreceli düşük maliyeti sayesinde diğer yöntemlerin önüne geçmektedir. Şu ana kadar çeşitli karbon malzemeler (Sulaymon vd., 2009; Lingamdinne vd., 2016; Gunjate, 2017; Osinska, 2017), kil mineralleri (He vd., 2011; Ghomri vd., 2013; Al-Shahrani, 2014; Hu vd., 2018), polimerler (Efimova vd., 2017) ve zeolitler (Jin vd., 2015; Irannajad & Haghighi, 2017) gibi pek çok madde ağır metal gideriminde adsorban olarak kullanılmıştır. Bununla birlikte bahsi geçen bu adsorbanların düşük adsorpsiyon kapasitesi, düşük veya yüksek pH'larda dayanım sıkıntısı ve yüksek maliyet gibi sorunları karşımıza çıkmaktadır. Bu sıkıntıları en aza indirebilecek, özellikle düşük maliyetli ve stabil adsorban arayışı bu alanda çalışan bilim insanları için hedef teşkil etmektedir.

# DÜŞÜK MALİYETLİ BİR ADSORBAN OLARAK MANYEZİT ARTIĞI İLE SULU ÇÖZELTİDEN KOBALT GİDERİMİ

Manyezit, kimyasal formülü  $MgCO_3$  olan, bileşiminde teorik olarak %47,8 MgO ve %52,3  $CO_2$  içeren bir mineraldir. Doğada jel/amorf ve iri kristalli olmak üzere iki formu mevcuttur. Jel/amorf yapıdaki manyezit doğada genellikle saf olarak bulunmakla birlikte bir miktar demir, kireç, alümina ve de çok az silis içerebilir. Cevherin kalitesi içerdiği bu bileşiklerin miktarına göre artar ya da azalır. Kalsit ve dolomite benzer şekilde manyezit de ısıtıldığında  $CO_2$  içeriğini kaybeder. 700-1000°C arasına ısıtıldığında kostik kalsine manyezit, 1450-1750°C arasına ısıtıldığında oldukça sert ve yoğun sinter manyezit, 1700°C'nin üzerine ısıtıldığında ise ergimiş magnezyum oksit elde edilir. Ülkemiz 160 milyon ton rezervle (dünya rezervinin %4,12'si) manyezit potansiyeli açısından dünyada altıncı sırada yer almaktadır. Rezervler Kütahya-Eskişehir-Bursa, Konya-Güney Anadolu ve Orta Doğu Anadolu olmak üzere üç ayrı bölgede yoğunlaşmıştır (Sarıöz ve Nuhoglu, 1992; DPT, 2001).

Manyezit minerali büyük oranda sinter manyezit (MgO) üretiminde kullanılır. Zira MgO yüksek ergime noktası nedeni ile refrakter malzeme endüstrisinin en önemli girdisi durumundadır. Bunun yanı sıra manyezit inşaat, gübre, plastik, kağıt ve ilaç gibi pek çok sektör için de hammadde kaynağı niteliğindedir. Doğal manyezit safsızlık olarak silisyum, kalsiyum ve demir bileşiklerini içerir. Refrakter üretiminde kullanılabilmesi için manyezitin %1  $SiO_2$ , %1,5 CaO ve %0,5  $Fe_2O_3$ 'ten daha fazla safsızlık içermemesi gerekir. Bu nedenle yataktan çıkarılan cevher zenginleştirme işlemine tabi tutulur. Bu amaçla el ile ayıklama (triyaj), ağır ortam zenginleştirme, manyetik ayırma, elektrostatik ayırma, optik zenginleştirme ve flotasyonla zenginleştirme yöntemlerine başvurulur (DPT, 2001). Türkiye'deki zenginleştirme tesislerinde triyaj ile ayrılan yüksek safsızlık oranına sahip manyezitler hiçbir şekilde değerlendirilmeyip üretim alanlarında stoklanmaktadır. Bu artıklar yaklaşık olarak %35-39 oranında magnezyum oksit içermektedirler. Bu kadar yüksek oranda magnezyum oksit içeren artıkların kullanılmaması ülke ekonomisi için bir kayıp olmasının yanı sıra çevresel açıdan da sakıncalıdır. Bu nedenle bu artıkların değerlendirilmesi için yapılan çalışmalar önem arz etmektedir.

Bu çalışma, manyezit artığının sulu çözeltilerden Co(II) iyonunun giderilmesinde adsorban olarak kullanılabilirliğinin araştırılması amacıyla yapılmıştır. Kobalt giderimine pH, adsorban miktarı, temas süresi, çözelti derişimi ve sıcaklık parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Adsorpsiyon kinetiği ve izotermi araştırılmış, termodinamik parametreler belirlenmiştir.

## 2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 2.1. Kullanılan Malzemeler

Çalışmada adsorban olarak kullanılan manyezit artığı KÜMAŞ Manyezit A.Ş. ocaklarından temin edilmiştir. Elle zenginleştirme yöntemiyle ayrılmış kuvars-kalsit damarlı yapıdaki artık, 40-200 mm tane boyutunda temin edilmiştir. Çeneli kırıcıda tane boyutu 20 mm'nin altına düşürülüp, bilyeli değirmende öğütüldükten sonra ASTM standartlı elekler kullanılarak, kesikli sarsmalı eleme yöntemiyle farklı boyut aralıklarına ayrılmıştır. Elenen örnekler 100°C sıcaklıktaki etüvde 5 saat süreyle kurutulmuştur. Deneyle 200 mesh altı (-75  $\mu m$ ) tane boyutlu örnek kullanılmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarında öncelikle belirlenen miktarda  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  kimyasalının distile suda çözülmesiyle 1000 mg/L Co(II) derişimindeki stok çözeltisi hazırlanmış, düşük derişimli diğer çözeltiler bu stok çözeltisinin seyreltilmesiyle elde edilmiştir. Çözeltilerin pH'ı seyreltik HCl ve NaOH çözeltileriyle ayarlanmıştır. pH ölçümleri Hanna HI-8314 model bir pH-metre kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

### 2.2. Adsorbanın Karakterizasyonu

Deneysel çalışmada kullanılan manyezit artığının kimyasal bileşimi XRF ARL 8610 model X-ray flüoresans (XRF) cihazı ile belirlenmiştir. Adsorpsiyon öncesi ve sonrası (Co(II)-yüklenmiş) manyezit artığının mineral yapısı Philips X'pert Pro model cihaz kullanılarak X-ray difraktogram (XRD) analiziyle aydınlatılmıştır. Artığın BET spesifik yüzey alanı ve ortalama gözenek çapı değerleri Quantachrome Autosorb-1C yüzey karakterizasyon cihazı ile -196°C sıcaklıkta elde edilen azot adsorpsiyonu izoterm verilerinden yararlanarak belirlenmiştir. Adsorbanın kobalt adsorpsiyonundan

## DÜŞÜK MALİYETLİ BİR ADSORBAN OLARAK MANYEZİT ARTIĞI İLE SULU ÇÖZELTİDEN KOBALT GİDERİMİ

önceki ve sonraki taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri yüzeyin elektrik iletkenliğini artırmak için altın kaplama uygulandıktan sonra JEOL JSM-5600LV model cihaz ile kaydedilmiştir. Adsorbanın ve kobalt adsorplatılmış adsorbanın KBr ile tablet haline getirildikten sonraki Fourier dönüşümlü kızıl ötesi (FTIR) spektrumları 400-4000 cm<sup>-1</sup> dalga sayıları aralığında Perkin Elmer Spectrum 100 model cihaz ile alınmıştır.

### 2.3. Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorpsiyon deneyleri 100 mL hacimli kapaklı erlenler içerisinde kesikli olarak gerçekleştirilmiştir. Erlene 50 mL belirlenen derişimde Co(II) çözeltisi konularak pH'ı seyreltik HCl ve NaOH çözeltileri ile istenilen değere ayarlanmış ve üzerine belirlenen miktarda adsorban tartılarak ilave edilmiştir. Erlen, sıcaklık kontrollü ve çalkalayıcılı bir su banyosunda (Nüve) 150 d/dk çalkalama hızında belirlenen süre boyunca çalkalanmıştır. Adsorpsiyon süreci tamamlandığında süzülerek adsorbanından ayrılan çözeltide kalan Co(II) iyonlarının derişimi Thermo ICE 3300 model bir atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS) ile belirlenmiştir. Okumalar alev modunda 240,7 nm dalga boyunda gerçekleştirilmiştir. Deneylerde adsorbanın kobalt adsorplama kapasitesi ( $q_e$ ) ve yüzde giderim verimi sırasıyla aşağıdaki denklemler kullanılarak hesaplanmıştır:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

$$\% \text{ Giderim verimi} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

Denklemlerde;

$C_0$ : Başlangıç çözeltisindeki Co(II) derişimi (mg/L),

$C_e$ : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan Co(II) derişimi (mg/L),

$m$ : Adsorban miktarı (g),

$q_e$ : Adsorbanın birim kütlelerinde tutunan Co(II) miktarı (mg/g),

$V$ : Çözelti hacmi (L)'dir.

Kobalt giderimi üzerine başlangıç pH'ının etkisinin belirlenmesi amacı ile 50 mg/L derişimindeki Co(II) çözeltisinin pH'ı 2, 3, 4, 5 ve 6 değerlerine ayarlanmıştır. Bu çözeltilerin üzerine 0,1 g adsorban eklenerek 25°C'de 24 saat çalkalayıcılı su banyosunda tutulmuştur. Adsorpsiyon işleminin sonunda çözeltilerde kalan Co(II) iyonu miktarları AAS cihazı ile saptanmış, adsorbanın belirlenen pH'lar için adsorpsiyon kapasiteleri ve giderim verimleri hesaplanmıştır.

Adsorban miktarının etkisinin belirlenmesi amacıyla 0,1 g; 0,2 g; 0,3 g; 0,5 g; 1,0 g; 1,5 g; 2,0 g adsorban, pH'ı 6 olan 50 mL, 50 mg/L derişimindeki Co(II) çözeltisine konularak, 25°C'de ve 24 saat süreyle adsorpsiyon işlemine tabi tutulmuştur.

Temas süresinin etkisi 25°C, 35°C, 45°C ve 55°C sıcaklıklarda 5 dk, 10 dk, 15 dk, 30 dk, 45 dk, 60 dk, 120 dk, 240 dk, 360 dk, 480 dk, 720 dk, 960 dk, 1440 dk ve 2880 dk sürelerle çalışılarak araştırılmıştır. Deneylerde pH'ı 6 olan 50 mL, 50 mg/L Co(II) çözeltisine 1,0 g adsorban ilave edilerek çalışılmıştır. Adsorpsiyon sürecinin kinetiğini belirlemek için yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve tanecik içi difüzyon modelleri kullanılmıştır.

Başlangıç Co(II) derişiminin etkisinin belirlenmesi amacıyla 1,0 g adsorbanla, pH'ı 6 olan 50 mg/L, 100 mg/L, 150 mg/L, 200 mg/L, 250 mg/L, 300 mg/L ve 500 mg/L derişimindeki Co(II) çözeltileriyle 25°C, 35°C, 45°C ve 55°C sıcaklıklarda 48 saat çalkalayıcılı su banyosunda adsorpsiyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon izotermi belirlemek için denge verilerine Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri uygulanmış, termodinamik parametreler hesaplanmıştır.

# DÜŞÜK MALİYETLİ BİR ADSORBAN OLARAK MANYEZİT ARTIĞI İLE SULU ÇÖZELTİDEN KOBALT GİDERİMİ

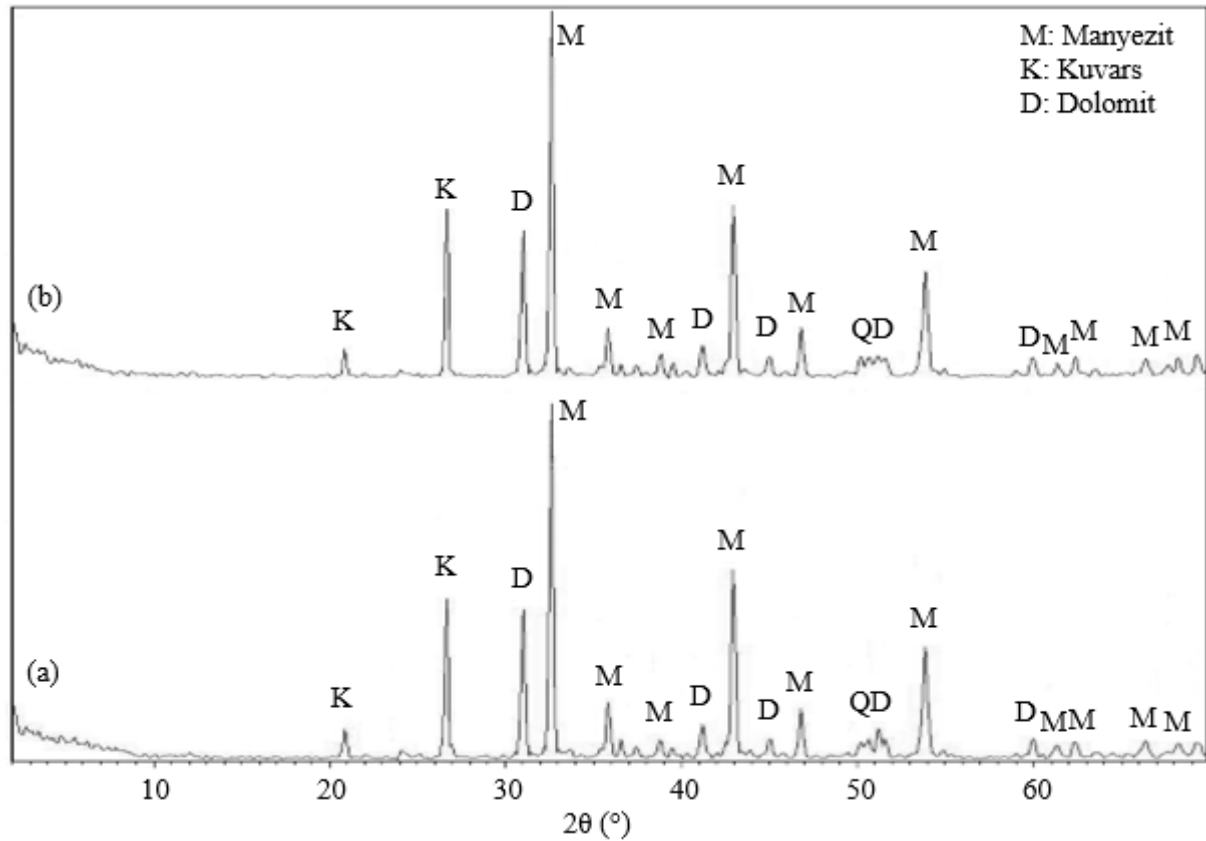
## 3. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

### 3.1. Adsorbantın Karakterizasyonu

Manyezit artığının XRF ile saptanan kimyasal bileşimi Tablo 1’de verilmiştir. Tablodan artığın ağırlıkça %37,80 oranında MgO içerdiği, bunun yanı sıra yüksek oranda silisyum ve kalsiyum içerikli safsızlık bileşenleri barındırdığı görülmektedir. Şekil 1(a)’da yer alan manyezit artığının XRD analizinden ise artığın büyük oranda manyezit ( $MgCO_3$ ) ve daha düşük oranlarda kuvars ( $SiO_2$ ) ve dolomit ( $CaMg(CO_3)_2$ ) minerallerini içerdiği anlaşılmaktadır. Bu minör safsızlık bileşenlerinin XRF analizindeki yüksek  $SiO_2$  ve  $CaO$  bileşenlerinden sorumlu oldukları anlaşılmaktadır. Adsorpsiyondan sonra süzülerek ayrılan Co(II)-yüklenmiş manyezit artığının XRD analiz sonucu ise Şekil 1(b)’de verilmiştir. Manyezit artığının adsorpsiyon öncesi ve sonrası X-ışını desenlerinin benzer olması adsorpsiyon süreci sırasında mineral yapısının korunduğunu ve değişmediğini göstermektedir. Adsorpsiyon sonrası XRD analizinde kobaltın herhangi bir bileşiğine ait pike rastlanmamıştır.

Tablo 1: Manyezit artığının kimyasal bileşimi

Bileşen	MgO	SiO <sub>2</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	K.K.
%, ağırlıkça	37,80	11,17	6,25	0,77	0,13	0,05	0,01	0,01	<0,01	<0,01	43,70

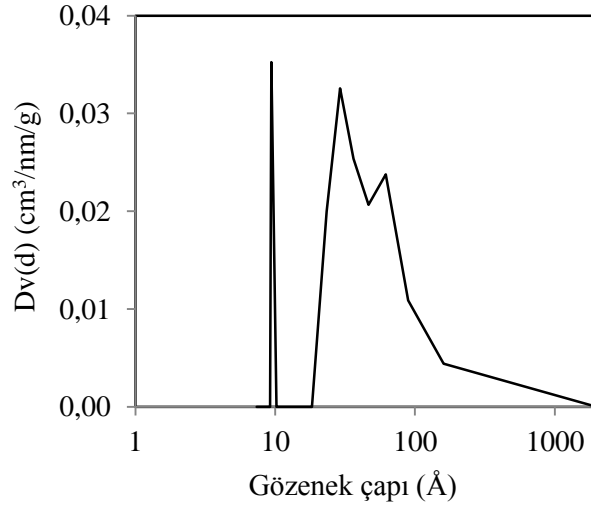


Şekil 1: X-ışını kırınım desenleri (a) mannezit artığı (b) Co(II)-yüklenmiş mannezit artığı

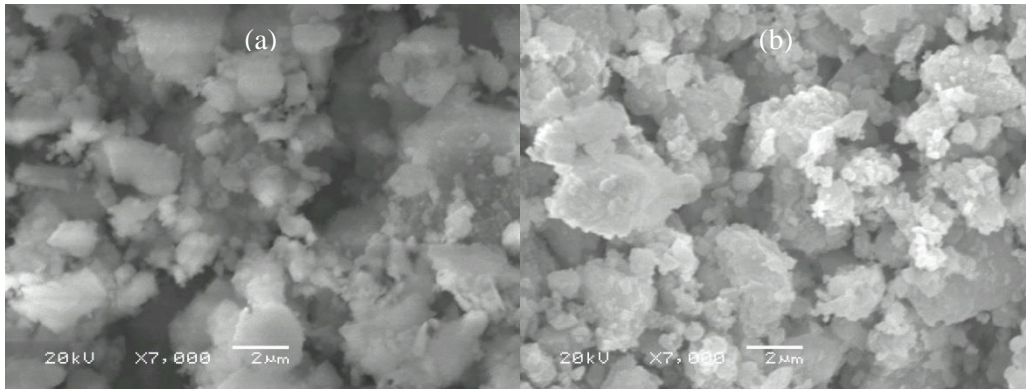
Azot adsorpsiyon izoterminden mannezit artığının BET spesifik yüzey alanının  $23,12 \text{ m}^2/\text{g}$  ve ortalama gözenek çapının  $9,26 \text{ nm}$  olduğu belirlenmiştir. Mannezit artığının gözenek boyut dağılımı Şekil 2’de verilmiştir. Bilindiği gibi gözenekler genişliklerine göre  $2 \text{ nm}$ ’den küçük iseler mikrogözenek,  $2-50 \text{ nm}$  arasında iseler mezogözenek,  $50 \text{ nm}$ ’den büyük olanlar ise makrogözenek olarak sınıflandırılırlar. Buna göre çalışmada adsorbant olarak kullanılan artığın ağırlıklı olarak

## DÜŞÜK MALİYETLİ BİR ADSORBAN OLARAK MANYEZİT ARTIĞI İLE SULU ÇÖZELTİDEN KOBALT GİDERİMİ

mezogözeneklere sahip olduğu söylenebilir. Manyezit artığının kobalt adsorpsiyonundan önceki ve sonraki SEM görüntüleri Şekil 3'te verilmiştir. Şekilden manyezit artığının Co(II) adsorpsiyonundan sonraki yüzey yapısının önceki yapıdan oldukça farklı olduğu görülmektedir. Manyezit artığı, yüzeyinde farklı boyutta taneciklerin görüldüğü gözenekli bir yapı sergilemektedir (Şekil 3(a)). Bu gözeneklerin adsorpsiyona pozitif etki yapacağı tahmin edilebilir. Adsorpsiyon sonrası artığın gözeneklerinin büyük oranda azaldığı ve yüzeyinin çok sayıda küçük parçacıkla kaplandığı görülmektedir (Şekil 3(b)).



Şekil 2: Manyezit artığının gözenek çapı dağılımı

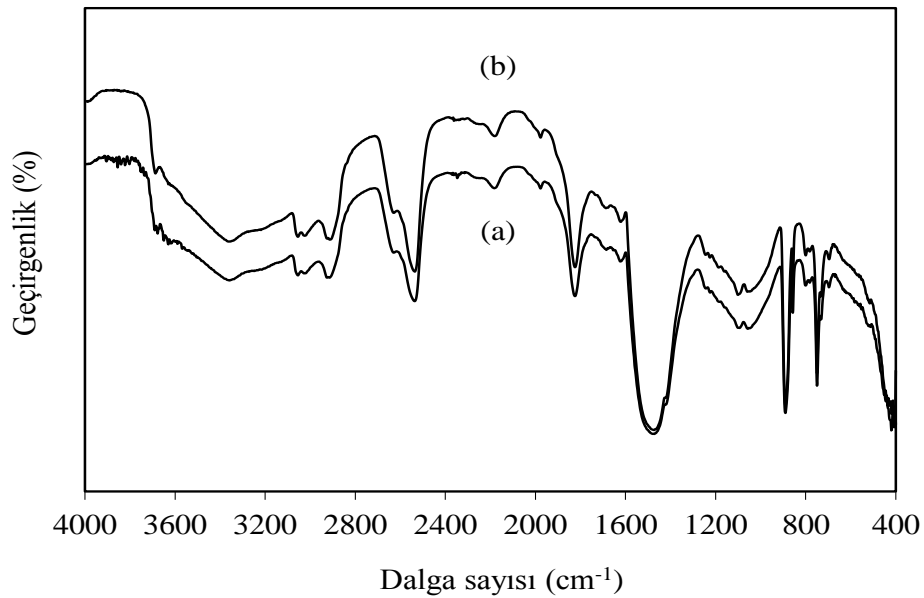


Şekil 3: SEM görüntüleri (a) manyezit artığı (b) Co(II)-yüklenmiş manyezit artığı

Kobaltın manyezit artığı üzerindeki adsorpsiyon mekanizması hakkında bilgi edinmek amacıyla adsorpsiyon öncesi ve sonrası manyezit artığının FTIR spektrumları kaydedilmiştir (Şekil 4). Her iki örnekte bulunması muhtemel yapısal birimler Tablo 2'de verilmiştir. Manyezit artığının FTIR spektrumundan örneğin başlıca karbonat, silisyum oksit, demir oksit ve hidroksil gruplarından oluştuğu anlaşılmaktadır (Şekil 4(a)) (Frost & Bahfenne, 2009). Adsorpsiyon öncesi manyezit artığının FTIR spektrumunda 3690-2915  $\text{cm}^{-1}$  bant aralığında hidroksil gruplarının gerilme titreşimlerine ait pikler gözlemlenmiştir. 2535, 1825, 1473 ve 1425  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayılarında karbonat gruplarının karakteristik gerilme titreşimlerini gösteren pikler izlenmiştir. 1685 ve 1623  $\text{cm}^{-1}$  frekanslarında görülen zayıf piklerin -OH bükülmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Musso vd., 2010; Montanaria vd., 2011; Sdiri vd., 2011; Dawodu & Akpomie, 2014). 1095 ve 1058  $\text{cm}^{-1}$  frekanslarında görülen pikler Si-O-Si gerilme titreşimine atfedilmiştir (Anirudhan vd., 2012; Ma vd., 2012). 890, 858, 750 ve 733  $\text{cm}^{-1}$  frekanslarında gözlene keskin pikler  $\text{CO}_3^{2-}$  bükülmesine karşılık gelmektedir (Al-Degs vd., 2006; Montanaria vd., 2011; Anirudhan vd., 2012; Ma vd., 2012; Dawodu

## DÜŞÜK MALİYETLİ BİR ADSORBAN OLARAK MANYEZİT ARTIĞI İLE SULU ÇÖZELTİDEN KOBALT GİDERİMİ

& Akpomie, 2014). 800 ve 780  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen pikler kuvars mineralinin karakteristiğidir (Sdiri vd., 2011). 698  $\text{cm}^{-1}$  frekansında gözlenen banda Mg-OH bükülme titreşimi neden olmaktadır. 420 ve 410  $\text{cm}^{-1}$  frekanslarındaki bantlar Si-O veya Fe-O bükülme titreşimlerine işaret etmektedir (Al-Degs vd., 2006; Anirudhan & Suchithra, 2010; Ma vd., 2012) (Şekil 4(a)). Bu grupların Co(II) adsorpsiyonunda görev aldıkları düşünülmektedir. Co(II)-yüklenmiş manyezit artığının FTIR spektrumunda yüzey hidroksil gruplarına atfedilen bazı piklerin (3678, 3650 ve 3615  $\text{cm}^{-1}$ ) kaybolduğu görülmektedir. -OH gerilme bantlarında kaymalar (3690  $\text{cm}^{-1}$ 'den 3688  $\text{cm}^{-1}$ 'e, 3358  $\text{cm}^{-1}$ 'den 3362  $\text{cm}^{-1}$ 'e ve 3020  $\text{cm}^{-1}$ 'den 3025  $\text{cm}^{-1}$ 'e) gözlenmiştir. Benzer şekilde, -OH bükülme bandında da kayma (1685  $\text{cm}^{-1}$ 'den 1688  $\text{cm}^{-1}$ 'e) gözlenmesi, hidroksil gruplarının pozitif yüklü kobalt iyonlarının yüzeyde tutunduğu aktif merkezler olarak adsorpsiyon sürecine katkıda bulunduğunu göstermektedir. İlâveten  $\text{CO}_3^{2-}$  gerilmesine ait bantta (1425  $\text{cm}^{-1}$ 'den 1420  $\text{cm}^{-1}$ 'e) ve Si-O gerilmesine ait bantlarda (1095  $\text{cm}^{-1}$ 'den 1100  $\text{cm}^{-1}$ 'e, 1058  $\text{cm}^{-1}$ 'den 1060  $\text{cm}^{-1}$ 'e ve 780  $\text{cm}^{-1}$ 'den 783  $\text{cm}^{-1}$ 'e) ve Mg-OH bükülmesine ait bantta (698  $\text{cm}^{-1}$ 'den 695  $\text{cm}^{-1}$ 'e) kaymalar gözlenmiştir. 420 ve 410  $\text{cm}^{-1}$  frekanslarında gözlenen Si-O veya Fe-O bükülme titreşim bantları 435, 418 ve 408  $\text{cm}^{-1}$  piklerine ayrılmıştır (Şekil 4(b)). FTIR spektrumunda gözlenen bu değişiklikler hidroksil, karbonat, silisyum oksit ve demir oksit gruplarının kobalt iyonu adsorpsiyonunda etkin rol oynadıklarını göstermiştir.



Şekil 4: FTIR spektrumları (a) manyezit artığı (b) Co(II)-yüklenmiş manyezit artığı



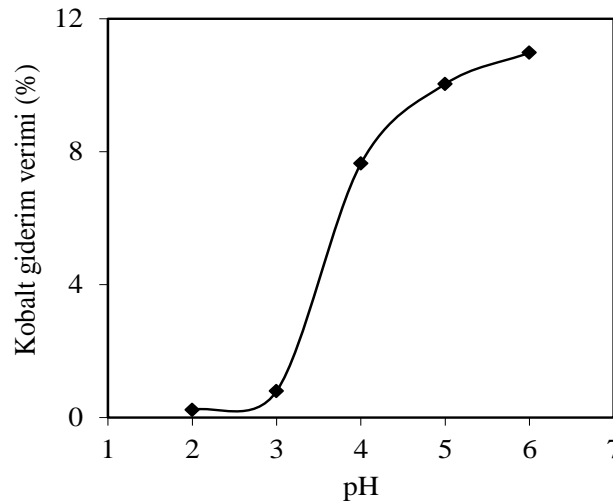
# DÜŞÜK MALİYETLİ BİR ADSORBAN OLARAK MANYEZİT ARTIĞI İLE SULU ÇÖZELTİDEN KOBALT GİDERİMİ

**Tablo 2: Manyezit artığı ve Co(II)-yüklenmiş manyezit artığına ait muhtemel yapısal birimler**

Fonksiyonel grup	Dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> )	
	Manyezit artığı	Co(II)-yüklenmiş manyezit artığı
Yüzey hidroksil grupları (Si-OH-Si)	3690-3678-3650-3630-3615	3688-3630
-OH gerilmesi	3358-3055-3020-2925-2915	3362-3055-3025-2925-2915
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> gerilmesi-bükülmesi	2535	2535
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> gerilmesi	1825	1825
-OH bükülmesi	1685-1623	1688-1623
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> asimetrik gerilmesi	1473-1425	1473-1420
Si-O gerilmesi	1095-1058	1100-1060
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> bükülmesi	890-858	890-858
Si-O gerilmesi	800-780	800-783
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> bükülmesi	750-733	750-733
Mg-OH bükülmesi	698	695
Si-O veya Fe-O titreşimleri	420-410	435-418-408

## 3.2. Başlangıç pH'nın Etkisi

Başlangıç pH'nın kobalt giderimine etkisini araştırmak amacıyla çözeltinin pH'ı 2-6 değerlerine ayarlanarak deneyler gerçekleştirilmiştir. pH'ın artmasıyla Co(II) iyonlarının suda hidroliz tepkimesi vererek çözünmeyen sulu kompleksler oluşturduğu bilinmektedir. pH 8'in üzerinde ana bileşenin Co(OH)<sub>2</sub> olduğu rapor edilmektedir (Kara vd., 2003; He vd., 2011). Çökebilene bu tür bileşiklerin oluşumunun önüne geçmek için pH 6'nın üzerindeki pH değerlerinde çalışılmamıştır. Ayrıca pH 6 hazırlanan çözeltinin orijinal pH değeridir. Deneylerde, başlangıç pH değerinin 2'den 6'ya kadar artmasıyla Co(II) giderim veriminin arttığı gözlenmiştir (Şekil 5). Düşük pH değerlerinde adsorbanın etrafının H<sup>+</sup> kanyonlarıyla sarılması ve Co<sup>2+</sup> kanyonlarının mevcut adsorpsiyon merkezleri için bu kanyonlarla yarışmak zorunda kalması giderim miktarının azalmasına neden olmaktadır. Çözeltinin artan pH'ı hidrojen ve metal kanyonları arasındaki bu yarışın azalmasını ve çözeltideki metal iyonlarının daha fazla oranda giderilmesini sağlamaktadır. Bu sebeple pH 6 değerinin kobalt giderimi için en uygun pH değeri olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

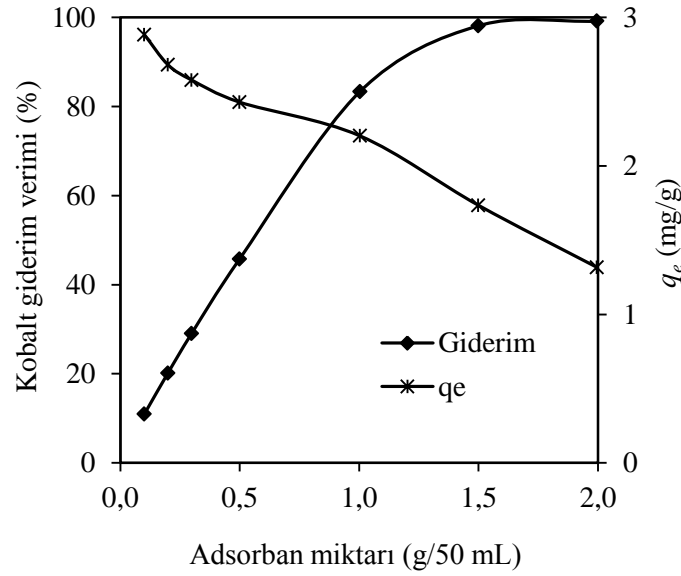


**Şekil 5: Başlangıç pH'nın manyezit artığıyla Co(II) giderimine etkisi**

# DÜŞÜK MALİYETLİ BİR ADSORBAN OLARAK MANYEZİT ARTIĞI İLE SULU ÇÖZELTİDEN KOBALT GİDERİMİ

## 3.3. Adsorban Miktarının Etkisi

Kobalt giderimine adsorban miktarının etkisini incelemek için 0,1-2,0 g aralığında değişen miktarlarda manyezit artığı ile deneyler gerçekleştirilmiştir (Şekil 6). Çözeltiden uzaklaştırılan kobalt miktarının, adsorban miktarının 1,0 grama kadar artmasıyla hızla arttığı, sonrasında artışın yavaşladığı ve 1,5 gramdan sonra hemen hemen sabit kaldığı belirlenmiştir. Bu artış, adsorban miktarının artışıyla birlikte adsorpsiyon yüzey alanının artması şeklinde açıklanabilir. Bir yerden sonra adsorban miktarındaki artış, adsorban etrafında yeterli adsorbat kalmayışı nedeniyle etkisini yitirmektedir. Giderim veriminde gözlenen bu artışın tersine adsorpsiyon kapasitesi değeri ( $q_e$ ) artan adsorban miktarıyla birlikte azalmıştır. Bu gözlemler ışığında en uygun adsorban miktarının 1,0 g manyezit artığı olduğu kararlaştırılmış ve sonraki deneylerde bu adsorban miktarı kullanılmıştır.

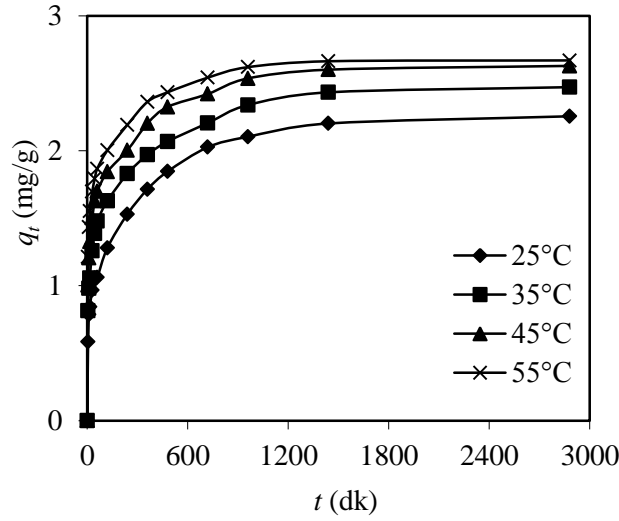


Şekil 6: Adsorban miktarının manyezit artığıyla Co(II) giderimine etkisi

## 3.4. Temas Süresinin Etkisi

5 dk ile 2880 dk aralığına değişen sürelerle adsorpsiyon deneyleri tekrarlanarak temas süresinin kobalt giderimi üzerine etkisi aydınlatılmaya çalışılmıştır. Deneysel çalışmalar dört farklı sıcaklıkta (25°C, 35°C, 45°C ve 55°C) gerçekleştirilmiştir. Şekil 7'den Co(II) gideriminin başlangıçta hızlı bir şekilde gerçekleştiği, denge durumuna yaklaşıldıkça giderim hızının yavaşladığı görülmektedir. 960 dakikalık süre sonunda toplam giderimin %95'ten fazlasına ulaşıldığı ve bu süre zarfında çözeltideki Co(II) iyonlarının %80'inden fazlasının manyezit artığı tarafından tutularak uzaklaştırıldığı saptanmıştır. Kobalt iyonlarının iki kademeli bir adsorpsiyon mekanizması izlediği söylenebilir. Özellikle ilk 5 dakikada gerçekleşen hızlı başlangıç safhası, metal iyonlarının adsorpsiyonu için müsait olan geniş yüzey alanı sayesinde gerçekleşir. Sonrasındaki yavaş kademe ise adsorpsiyon merkezlerinin Co(II) iyonları tarafından hızla zapt edilmesinden dolayı yaşanır. Şekil 7'den ayrıca, giderilen kobalt miktarının artan sıcaklıkla arttığı da görülmektedir. Bu durum adsorpsiyon sürecin endotermik bir patika izlediğini göstermektedir.

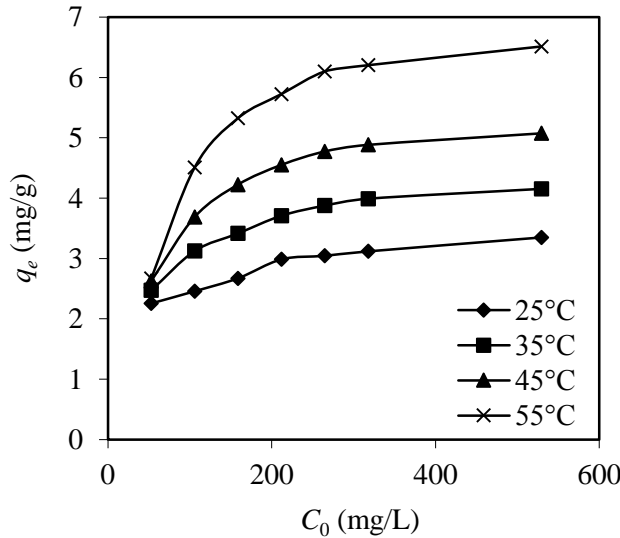
## DÜŞÜK MALİYETLİ BİR ADSORBAN OLARAK MANYEZİT ARTIĞI İLE SULU ÇÖZELTİDEN KOBALT GİDERİMİ



Şekil 7: Temas süresinin manyezit artığıyla Co(II) giderimine etkisi

### 3.5. Başlangıç Derişiminin Etkisi

Kobalt giderimi üzerine çözeltinin başlangıç derişiminin etkisini araştırmak amacıyla 50 mg/L ile 500 mg/L arasında farklı derişimlerde Co(II) iyonu içeren çözeltilerle 25°C, 35°C, 45°C ve 55°C sıcaklıklarda çalışılmıştır. Manyezit artığının dengede Co(II) iyonu adsorplama kapasitesi ( $q_e$ ) başlangıç derişiminin artmasıyla artmıştır (Şekil 8). Örneğin 25°C'de başlangıç derişiminin 50 mg/L'den 500 mg/L'ye artmasıyla kobalt adsorpsiyon kapasitesi 2,26 mg/g'dan 3,35 mg/g'a artmıştır. Gözlenen bu artış trendi muhtemelen, çözeltideki metal derişiminin artmasıyla adsorpdion merkezlerindeki fazlalaşma yoluyla gerçekleşmektedir. Yüksek metal derişimi Co(II) iyonlarının adsorbana ilgisini artırmaktadır (Mishra vd., 2017). Şekil 8'den ayrıca manyezit artığının adsorpsiyon kapasitesinin, adsorpsiyonun endotermik doğasına işaret edecek şekilde, artan sıcaklıkla arttığı görülmektedir.



Şekil 8: Başlangıç derişiminin manyezit artığıyla Co(II) giderimine etkisi

# DÜŞÜK MALİYETLİ BİR ADSORBAN OLARAK MANYEZİT ARTIĞI İLE SULU ÇÖZELTİDEN KOBALT GİDERİMİ

## 3.6. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin araştırılması, sürecin hızına etki eden basamakların anlaşılması ve adsorban - adsorplanan arasındaki etkin temas süresinin belirlenmesi açılarından önem arz etmektedir. Bir çözelti içinde bulunan adsorplanan maddenin adsorban tarafından adsorplanması süreci başlıca dört aşamada gerçekleşmektedir (Keskin vd., 2003; Kumbur vd., 2005):

1- Gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorplanan madde, adsorbani kaplayan bir film tabakası sınırına doğru kütle aktarımı ile taşınır.

2- Film tabakasına gelen adsorplanan madde buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbannın dış yüzeyine film difüzyonu ile difüzenir.

3- Adsorplanan madde, adsorbannın dış yüzeyinden gözenek boşluklarına gözenek içi difüzyonla difüzenerek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler.

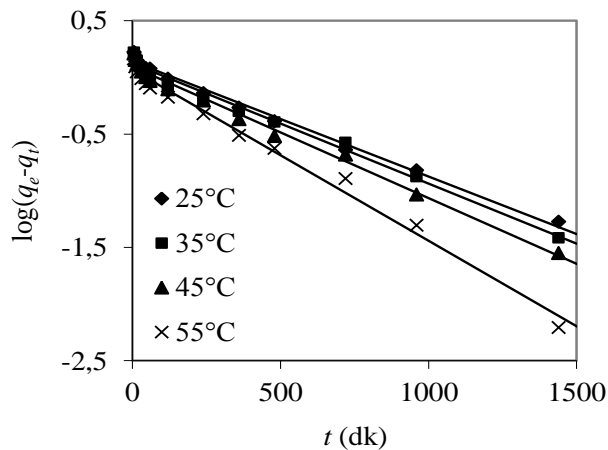
4- Adsorplanan madde adsorbannın gözenek yüzeyinde adsorplanır.

Eğer adsorbannın içinde bulunduğu faz hareketsiz ise, 1. basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Bu nedenle eğer akışkan hareket ettirilse, yüzey film tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. Son basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamak yeterli hızda bir karıştırma ile hızlandırıldığı için 2. ve 3. basamaklar hız belirleyici basamaklar olarak karşımıza çıkar. 2. basamak adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında, 3. basamak ise adsorpsiyon işleminin geri kalan daha uzun bir süresinde meydana geldiği için, adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın 3. basamak olduğunu söylenebilir.

Adsorpsiyon kinetiğini belirlemek amacıyla yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve tanecik içi difüzyon modelleri incelenmiştir. Yalancı birinci derece kinetik denklem aşağıdaki eşitlikle verilir (Lagergren, 1898):

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2,303} \quad (3)$$

Denklemden  $q_e$  (mg/g) ve  $q_t$  (mg/g) sırasıyla dengede ve herhangi bir  $t$  (dk) anında birim adsorban tarafından adsorplanmış Co(II) iyonu miktarlarıdır.  $k_1$  (1/dk) ise yalancı birinci derece hız sabitidir. Zamana karşı çizilen  $\log(q_e - q_t)$  grafiğinin eğiminden hız sabiti ( $k_1$ ), ve kesim noktasından denge adsorpsiyon kapasitesi ( $q_e$ ) belirlenir (Şekil 9).



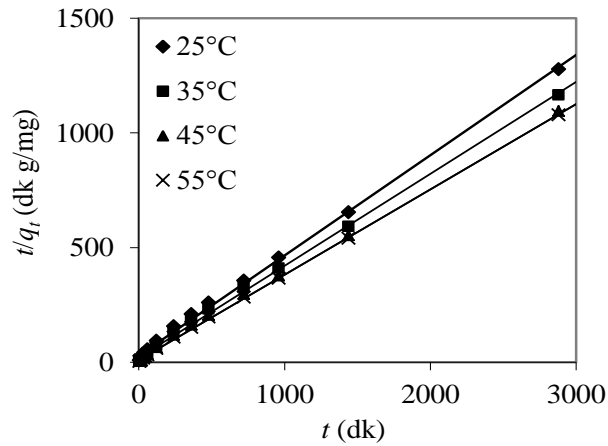
Şekil 9: Manyezit artığıyla Co(II) adsorpsiyonu için yalancı birinci derece kinetik model eğrileri

Yalancı ikinci derece kinetik model aşağıdaki denklemle ifade edilir (Ho & McKay, 1998):

## DÜŞÜK MALİYETLİ BİR ADSORBAN OLARAK MANYEZİT ARTIĞI İLE SULU ÇÖZELTİDEN KOBALT GİDERİMİ

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

Denklemden  $k_2$  (g/mg.dk) yalnız ikinci derece hız sabitidir. Denklem 4'e göre yalnız ikinci derece model parametrelerini belirlemek için  $t/q_t$ 'ye karşı  $t$ 'ye karşı  $t/q_t$  grafiği çizilirse, eğim ve kesim noktası değerlerinden denge adsorpsiyon kapasitesi ( $q_e$ ) yalnız ikinci derece hız sabiti ( $k_2$ ) hesaplanır (Şekil 10).

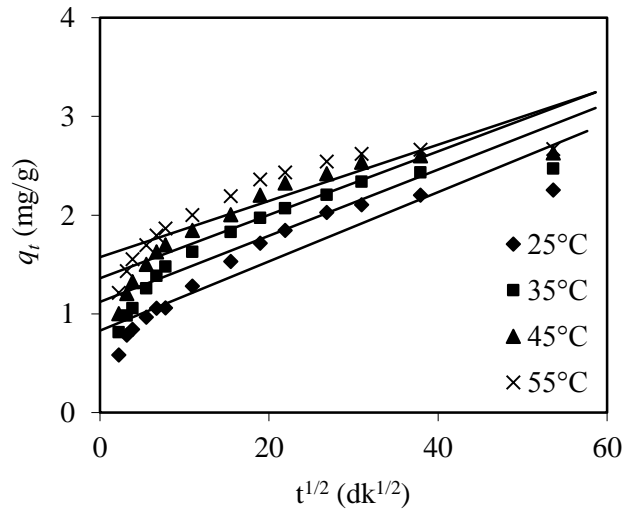


Şekil 10: Manyezit artığıyla Co(II) adsorpsiyonu için yalnız ikinci derece kinetik modeli eğrileri

Tanecik içi difüzyon modeli ise aşağıdaki denklem ile ifade edilmektedir (Weber & Morris, 1963):

$$q_t = k_p t^{1/2} \quad (5)$$

Denklemden yer alan  $k_p$  (mg/g.dk<sup>1/2</sup>) tanecik içi difüzyon hız sabitidir. Bu modele göre çizilen  $t^{1/2}$ 'ye karşılık  $q_t$  grafiğinin eğimi tanecik içi difüzyon hız sabitini verecektir (Şekil 11). Çizilen grafikte veri noktalarının bir doğru şeklinde olması adsorpsiyon sürecinde tanecik içi difüzyonun yer bulduğunu, doğruların orijini kesmesi ise tanecik içi difüzyonun hız belirleyici basamak olduğunu ifade eder. Eğer doğrular orijini kesmez ise bu, tanecik içi difüzyonun yalnız başına hız belirleyen basamak olmadığını, diğer kinetik modellerin de adsorpsiyon hızını kontrol edebileceğini belirtir.



Şekil 11: Manyezit artığıyla Co(II) adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyon kinetik model eğrileri

## DÜŞÜK MALİYETLİ BİR ADSORBAN OLARAK MANYEZİT ARTIĞI İLE SULU ÇÖZELTİDEN KOBALT GİDERİMİ

Yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve tanecik içi difüzyon kinetik modelleri için hesaplanan kinetik parametreler Tablo 3'te verilmiştir. Yalancı ikinci derece model için belirlenen determinasyon katsayılarının ( $R^2$ ) yalancı birinci derece ve tanecik içi difüzyon modelleri için hesaplanan değerlerden daha yüksek olması yalancı ikinci derece modelin Co(II) iyonunun manyezit artığı üzerindeki adsorpsiyonunu ifade etmekte daha uygun olduğunu göstermektedir. Dahası yalancı ikinci derece için hesaplanan denge adsorpsiyon kapasitesi ( $q_e$ ) değerlerinin deneysel olarak saptanan değerlere ( $q_{den}$ ) daha yakın olduğu görülmektedir. Şekil 11'den görüleceği üzere tanecik içi difüzyon modeli için çizilen doğrular orijinden geçmemektedir. Orijinden bu sapmanın adsorpsiyonun ilk ve son safhalarındaki kütle aktarım hızlarının farklı olmasından kaynaklanması muhtemeldir. Co(II) iyonlarının manyezit artığı üzerindeki adsorpsiyonu ilk 5 dk'da tanecik içi difüzyon modeline uygun olarak ilerlemiş olabilir. Ulaşılan bu sonuçlar, tanecik içi difüzyonun adsorpsiyon sürecinde yer aldığını, ancak tek hız belirleyici basamak olmadığını göstermektedir.

**Tablo 3: Manyezit artığıyla Co(II) adsorpsiyonu için hesaplanan kinetik parametreler**

$T$ (°C)	$q_{den}$ (mg/g)	Yalancı birinci derece			Yalancı ikinci derece			Tanecik içi dif.	
		$q_e$ (mg/g)	$k_1 \cdot 10^3$ (1/dk)	$R^2$	$q_e$ (mg/g)	$k_2 \cdot 10^3$ (g/mg.dk)	$R^2$	$k_p$ (mg/g.dk <sup>1/2</sup> )	$R^2$
25	2,26	1,38	2,30	0,992	2,29	6,45	0,998	0,035	0,862
35	2,47	1,32	2,53	0,987	2,50	7,76	0,998	0,034	0,835
45	2,63	1,25	2,76	0,988	2,65	9,47	0,999	0,032	0,812
55	2,67	1,16	3,45	0,989	2,69	13,13	0,999	0,028	0,785

### 3.7. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi, denge durumunda adsorbat moleküllerinin adsorban üzerine tutunmuş miktarı ile çözelti içinde çözünmüş halde bulunan miktarı arasındaki ilişkiyi açıklamakta kullanılırlar. Bu izotermiler arasında en yaygın kullanılan ikisi Langmuir ve Freundlich izotermileridir. Langmuir izotermi yüzeyde tek tabaka halinde homojen bir tutunma için elde edilmişken, Freundlich izotermi heterojen adsorpsiyon için geçerlidir. Langmuir izotermi'nin doğrusal formu aşağıdaki denklemle ifade edilir (Langmuir, 1918):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m} \quad (6)$$

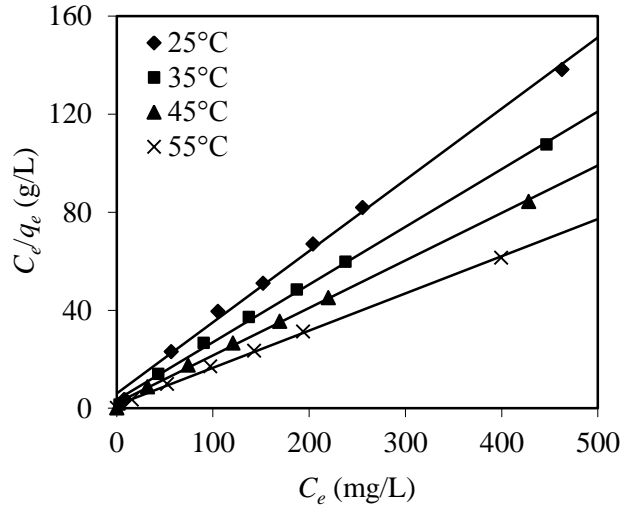
Denklemden  $q_e$  (mg/g) dengede birim adsorban başına adsorplanan madde miktarıdır.  $C_e$  (mg/L) çözeltinin denge derişimi,  $q_m$  (mg/g) ve  $b$  (L/mg) ise sırasıyla tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon denge sabitidir.  $q_m$  ve  $b$  parametrelerinin değerleri  $C_e$ 'ye karşı çizilen  $C_e/q_e$  grafiğindeki doğrunun eğim ve kesim noktasından hesaplanır (Şekil 12).

Adsorpsiyon sisteminin "uygun" olup olmadığı, Langmuir izotermi'nin ana karakteristiklerinden biri ve de boyutsuz bir denge parametresi olan ayırma faktörü ( $R_L$ ) yardımıyla saptanabilir. Ayırma faktörü aşağıdaki denklemle ifade edilir (Hall vd., 1966; Weber & Chakravorti, 1974):

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (7)$$

Denklemden  $b$  Langmuir sabitini,  $C_0$  (mg/L) ise metal iyonunun başlangıç derişimini ifade eder.  $R_L$  parametresi adsorpsiyonun daha güvenilir bir göstergesi olarak kabul edilir.  $R_L$ 'nin alabileceği dört olası değer vardır: uygun adsorpsiyon için  $0 < R_L < 1$ , uygun olmayan adsorpsiyon için  $R_L > 1$ , lineer adsorpsiyon için  $R_L = 1$  ve tersinir adsorpsiyon için  $R_L = 0$ 'dir.

## DÜŞÜK MALİYETLİ BİR ADSORBAN OLARAK MANYEZİT ARTIĞI İLE SULU ÇÖZELTİDEN KOBALT GİDERİMİ

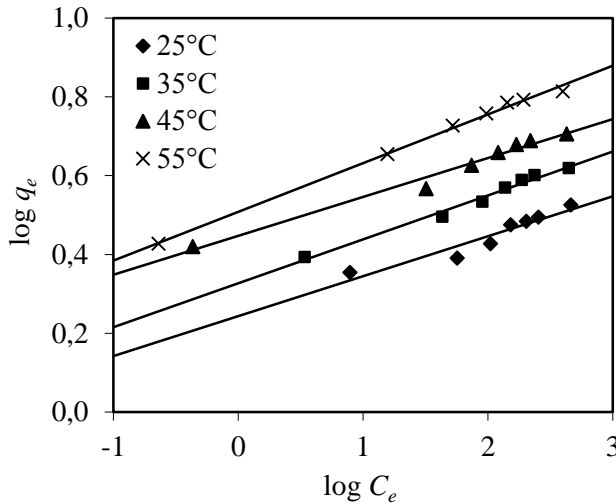


Şekil 12: Manyezit artığıyla Co(II) adsorpsiyonu için Langmuir izoterm modeli eğrileri

Freundlich adsorpsiyon izotermi heterojen yüzeylerde ideal olmayan ve çok tabakalı adsorpsiyon için uygundur. İzotermi doğrusal formu aşağıdaki eşitlikle ifade edilir (Freundlich, 1926):

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (8)$$

Burada  $K_f$  (L/g) ve  $n$  sırasıyla adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon şiddetiyle alakalı Freundlich adsorpsiyon izoterm sabitleridir. Bu sabitlerin değerleri  $\log C_e$ 'ye karşı çizilen  $\log q_e$  grafiğindeki doğruların kesim noktası ve eğim değerlerinden hesaplanabilir (Şekil 13).  $n > 1$  değeri adsorpsiyon koşullarının uygunluğuna işaret eder.



Şekil 13: Manyezit artığıyla Co(II) adsorpsiyonu için Freundlich izoterm modeli eğrileri

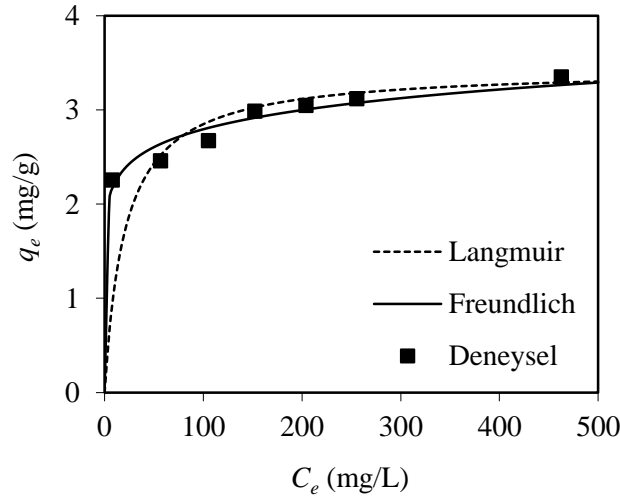
Bahsi geçen iki adsorpsiyon izotermi için hesaplanan parametreler ve determinasyon katsayıları ( $R^2$ ) Tablo 4'te verilmiştir. İlgili tablodan, Langmuir izotermi için belirlenen  $R^2$  değerlerinin daha yüksek ve 1,0'e oldukça yakın olduğu görülmektedir. Bu sonuç, manyezit artığı üzerinde Co(II) adsorpsiyonunun Langmuir izoterm modeline daha uygun olduğunu ve bu nedenle de homojen yüzeyde tek tabakalı bir tutunma gerçekleştiğini gösterir. Ayrıca hesaplanan  $R_L$  değerlerinin  $0 < R_L < 1$  aralığında olması manyezit artığı üzerinde Co(II) adsorpsiyonunun uygun olduğunu ifade eder. Buna ilaveten, Freundlich adsorpsiyon izoterm sabitinin ( $n$ ) birden büyük değerler alması da

## DÜŞÜK MALİYETLİ BİR ADSORBAN OLARAK MANYEZİT ARTIĞI İLE SULU ÇÖZELTİDEN KOBALT GİDERİMİ

adsorpsiyon sürecinin uygun olduğuna işaret etmektedir. 25°C sıcaklıkta elde edilen deneysel verilerin izoterm modellerine uyumunu gösteren grafik Şekil 14'te verilmiştir.

**Tablo 4: Manyezit artığıyla Co(II) adsorpsiyonu için hesaplanan izoterm model sabitleri**

$T$ (°C)	Langmuir				Freundlich		
	$q_m$ (mg/g)	$b$ (L/mg)	$R^2$	$R_L$	$K_f$ (L/g)	$n$	$R^2$
25	3,44	$4,83 \cdot 10^{-2}$	0,996	0,04-0,28	1,751	9,85	0,908
35	4,25	$6,75 \cdot 10^{-2}$	0,998	0,03-0,22	2,121	8,97	0,984
45	5,17	$8,74 \cdot 10^{-2}$	0,999	0,02-0,18	2,798	10,12	0,979
55	6,60	$11,01 \cdot 10^{-2}$	0,999	0,02-0,15	3,222	8,08	0,996



**Şekil 14: 25°C'de manyezit artığının denge adsorpsiyon verilerine göre izoterm model uyumu**

Bazı adsorbanların Co(II) iyonu giderimi için rapor edilen maksimum adsorpsiyon kapasiteleri Tablo 5'te sıralanmıştır. Mevcut çalışmada belirlenen adsorpsiyon kapasitesi değerleri diğer çalışmalarla kıyas yapılabilecek derecededir. Manyezit artığının düşük maliyetli bir adsorban olduğu da göz önünde bulundurulduğunda artığın sulu çözeltiden ağır metal adsorpsiyonunda tercih edilebilecek bir alternatif olacaktır.

**Tablo 5: Çeşitli adsorbanların Langmuir adsorpsiyon kapasitelerine göre Co(II) adsorpsiyonu açısından karşılaştırılması**

Adsorban türü	$q_m$ (mg/g)	$T$ (°C)	pH	Kaynak
Kömür bazlı granüler aktif karbon	0,34	25	5	(Gunjate, 2017)
Uçucu kül	0,40	25	4	(Musapatika vd., 2010)
Granüler aktif karbon	1,19	25	6	(Sulaymon vd., 2009)
Portakal kabuğu	1,8	30	5,5	(Annadurai vd., 2002)
Muz kabuğu	2,6	30	5,5	(Annadurai vd., 2002)
Karbon jeller	5,46	25	3	(Osinska, 2017)
Montmorillonit	6,92	50	5	(Hu vd., 2018)



# DÜŞÜK MALİYETLİ BİR ADSORBAN OLARAK MANYEZİT ARTIĞI İLE SULU ÇÖZELTİDEN KOBALT GİDERİMİ

Tablo 5'in devamı

Adsorban türü	$q_m$ (mg/g)	$T$ (°C)	pH	Kaynak
Aktif bentonit	7,3	25	7	(Al-Shahrani, 2014)
Paligorskit	8,88	35	-	(He vd., 2011)
Zeolit 13x	10,39	30	6	(Jin vd., 2015)
Hidroksiapatit/kitosan kompoziti	10,63	30	6	(Gupta vd., 2012)
Manganoksit kaplı zeolit	15	20	5,5	(Irannajad & Haghghi, 2017)
Su işleme artığı	17,31	25	6	(Jiao vd., 2017)
Grafen oksit	21,28	25	5,5	(Lingamdinne vd., 2016)
Siyah çay atığı	21,83	25	6	(Mohammed, 2012)
Doğal bentonit	24,60	20	6	(Ghomri vd., 2013)
Manyezit artığı	3,44	25	6	Mevcut çalışma
Manyezit artığı	6,60	55	6	Mevcut çalışma

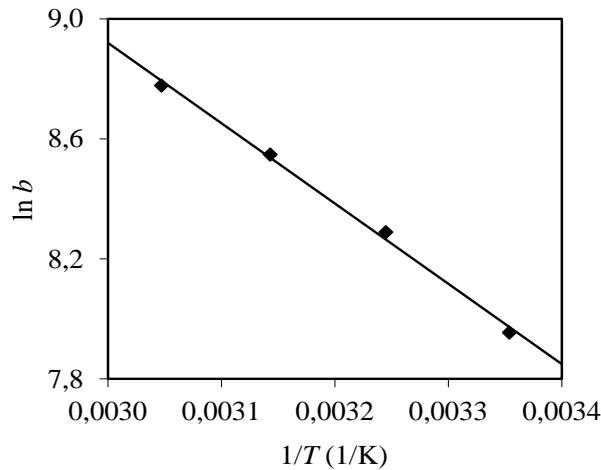
## 3.8. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon sürecinin ısı değişim ve kendiliğinden gerçekleşme özelliklerini aydınlatmak için termodinamik parametrelerin belirlenmesi büyük önem arz etmektedir. Bu amaçla farklı sıcaklıklarda hesaplanan Langmuir denge sabitleri ( $b$ ) kullanılarak Gibbs serbest enerjisi ( $\Delta G^\circ$ ), entalpi ( $\Delta H^\circ$ ) ve entropi ( $\Delta S^\circ$ ) değişimi gibi termodinamik parametreler belirlenmiştir. Adsorpsiyon denge sabiti ile sıcaklık arasındaki bağıntı aşağıdaki van't Hoff denklemiyle ifade edilir:

$$\ln b = \frac{-\Delta G^\circ}{RT} = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (9)$$

Burada  $R$  ideal gaz sabiti (8,314 J/mol.K) ve  $T$  çözeltinin mutlak sıcaklığıdır (K).  $\Delta H^\circ$  ve  $\Delta S^\circ$  değerleri  $1/T$ 'ye karşı çizilen  $\ln b$  grafiğindeki doğrunun eğim ve kesim noktası değerlerinden hesaplanır (Şekil 15).  $\Delta H^\circ$  ve  $\Delta S^\circ$  değerleri kullanılarak da aşağıdaki denklem yardımıyla  $\Delta G^\circ$  değerleri belirlenebilir:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln b \quad (10)$$



Şekil 15: Manyezit artığıyla Co(II) adsorpsiyonu için 1/T-lnb grafiği

## DÜŞÜK MALİYETLİ BİR ADSORBAN OLARAK MANYEZİT ARTIĞI İLE SULU ÇÖZELTİDEN KOBALT GİDERİMİ

Hesaplanan termodinamik parametreler Tablo 6'da verilmiştir. Tablodaki değerler incelendiğinde, Gibbs serbest enerjisinin negatif değerlere sahip olduğu görülmekte; bu da Co(II) iyonunun manyezit artığı üzerindeki adsorpsiyonunun çalışılan tüm sıcaklıklarda kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. İlaveten, Gibbs serbest enerjisinin değerinin artan sıcaklıkla daha yüksek negatif değerler göstermesi manyezit artığının Co(II) iyonuna ilgisinin sıcaklıkla arttığının bir göstergesidir. Hesaplanan entalpi değişiminin pozitif değerde olması (22,25 kJ/mol) adsorpsiyon sürecinin endotermik olduğunu, entropi değişiminin pozitif değeri (140,91 J/mol.K) ise arayüzeyde düzensizliğin arttığını ifade etmektedir.

**Tablo 6: Manyezit artığıyla Co(II) adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler**

$T$ (°C)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol.K)
25	-19,72	22,25	140,91
35	-21,23		
45	-22,61		
55	-23,95		

### 4. SONUÇLAR

Bu çalışmada, manyezit artığının sulu çözeltiden kobalt iyonlarının giderilmesinde adsorban olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Yapılan XRD, XRF, BET, SEM ve FTIR analizleriyle adsorbanın yapısına ve adsorpsiyon sürecine ışık tutulmuştur. Manyezit artığı üzerindeki hidroksil, karbonat, silisyum oksit ve demir oksit gruplarının kobalt iyonu adsorpsiyonunda etkin rol aldıkları saptanmıştır. Manyezit artığının Co(II) iyonlarını adsorplama kapasitesinin adsorban miktarı, pH, temas süresi, başlangıç derişimi ve sıcaklık gibi deneysel parametrelerden etkilendiği gözlenmiştir. En uygun adsorban miktarı 50 mL çözeltide 1,0 g adsorban ve en uygun pH değerinin ise 6 olduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon sürecinin yalancı ikinci derece kinetik modele ve Langmuir izoterm modeline uygun olarak gerçekleştiği sonucuna ulaşılmıştır. Langmuir modelinden, manyezit artığının Co(II) iyonları için maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 25°C sıcaklıkta 3,44 mg/g olduğu saptanmıştır. Araştırılan adsorpsiyon süreci için hesaplanan  $\Delta H^\circ$  (22,25 kJ/mol) ve  $\Delta S^\circ$  (140,91 J/mol.K) değerleri adsorpsiyonun endotermik doğasına ve adsorban-adsorbat ara yüzeyinde artan düzensizliğe işaret etmiştir. 25°C ila 55°C sıcaklık aralığı için -19,72 kJ/mol'den -23,95 kJ/mol'e kadar değişen aralıkta hesaplanan negatif  $\Delta G^\circ$  değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermiştir. Sonuç olarak manyezit artığının kobalt gideriminde düşük maliyetli ve etkili bir adsorban olduğu, su ve atıksu arıtım süreçlerinde kullanılabilmesi ve artığın bu şekilde değerlendirilmesinin ekonomik ve çevresel açılarından da fayda sağlayacağı sonucuna ulaşılmıştır.

### 5. KAYNAKÇA

Al-Degs, Y. S., El-Barghouthi, M. I., Issa, A. A., Khraisheh M. A., & Walker, G. M. (2006). Sorption of Zn(II), Pb(II), and Co(II) using natural sorbents: Equilibrium and kinetic studies. *Water Research*, 40(14), 2645-2658.

Al-Shahrani, S. S. (2014). Treatment of wastewater contaminated with cobalt using Saudi activated bentonite. *Alexandria Engineering Journal*, 53, 205-211.

Anirudhan, T. S., & Suchithra, P. S. (2010). Heavy metals uptake from aqueous solutions and industrial wastewaters by humic acid-immobilized polymer/bentonite composite: Kinetics and equilibrium modeling. *Chemical Engineering Journal*, 156, 146-156.

Anirudhan, T. S., Jalajamony S., & Sreekumari, S. S. (2012). Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by amine and carboxylate functionalised bentonites. *Applied Clay Science*, 65-66, 67-71.

## DÜŞÜK MALİYETLİ BİR ADSORBAN OLARAK MANYEZİT ARTIĞI İLE SULU ÇÖZELTİDEN KOBALT GİDERİMİ

Annadurai, G., Juang, R. S., & Lee, D. J. (2003). Adsorption of heavy metals from water using banana and orange peels. *Water Science & Technology*, 47(1), 185-190.

Dawodu, F. A., & Akpomie, K. G. (2014). Simultaneous adsorption of Ni(II) and Mn(II) ions from aqueous solution onto a Nigerian kaolinite clay. *Journal of Materials Research and Technology*, 3(2), 129-141.

DPT (2001). Sekizinci beş yıllık kalkınma planı, madencilik özel ihtisas komisyonu raporu (DPT: 2612 - ÖİK: 623). Ankara: DPT.

Efimova, N. V., Krasynopnorova, A. P., Yuhno, G. D., & Scheglovskaya, A. A. (2017). Sorption of heavy metals by natural biopolymers. *Adsorption Science & Technology*, 35(7-8), 595-601.

Freundlich, H. (1926). *Colloid and capillary chemistry*. London: Methuen.

Frost, R. L., & Bahfenne, S. (2009). Raman and mid-IR spectroscopic study of the magnesium carbonate minerals-brugnatellite and coalingite. *Journal of Raman Spectroscopy*, 40(4), 360-365.

Ghomri, F., Lahsini, A., Laajeb, A., & Addaou, A. (2013). The removal of heavy metal ions (copper, zinc, nickel and cobalt) by natural bentonite. *Larhyss Journal*, 12, 37-54.

Gunjate, J. K. (2017). Adsorption of cobalt onto coal based granular activated carbon: Kinetics and equilibrium studies. *International Journal of Applied Environmental Sciences*, 12(6), 1045-1058.

Gupta, N., Kushwaha, A. K., & Chattopadhyaya, M. C. (2012). Adsorptive removal of Pb<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> by hydroxyapatite/chitosan composite from aqueous solution. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 43, 125-131.

Hall, K.R., Eagleton, L.C., Acrivos, A., & Vermeulen, T. (1966). Pore- and solid diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant pattern conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 5, 212-223.

He, M., Zhu, Y., Yang, Y., Han, B., & Zhang, Y. (2011). Adsorption of cobalt(II) ions from aqueous solutions by palygorskite. *Applied Clay Science*, 54, 292-296.

Ho, Y.S., & McKay, G. (1998). Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chemical Engineering Journal*, 70(2), 115-124.

Hu, W., Lu, S., Song, W., Chen, T., Hayat, T., Alsaedi, N. S., Chen, C., & Liu, H., (2018). Competitive adsorption of U(VI) and Co(II) on montmorillonite: A batch and spectroscopic approach. *Applied Clay Science*, 157, 121-129.

Irannajad, M., & Haghghi, H. K. (2017). Removal of Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, and Pb<sup>2+</sup> by manganese oxide-coated zeolite: Equilibrium, thermodynamics, and kinetics studies. *Clays and Clay Minerals*, 65(1), 52-62.

Islam, M. A., Morton, D. W., Johnson, B. B., Pramanik, B. K., Mainali, B., & Angove, M. (2018). Opportunities and constraints of using the innovative adsorbents for the removal of cobalt(II) from wastewater: A review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 10, 435-456.

Jiao, J., Zhao, J., & Pei, Y. (2017). Adsorption of Co(II) from aqueous solutions by water treatment residuals. *Journal of Environmental Sciences*, 52, 232-239.

Jin, Y., Wu, Y., Cao, J., & Wu, Y. (2015). Adsorption behavior of Cr (VI), Ni (II), and Co (II) onto zeolite 13x. *Desalination and Water Treatment*, 54, 511-524.

Kara, M., Yuzer, H., Sabah, E., & Celik M.S. (2003). Adsorption of cobalt from aqueous solutions onto sepiolite. *Water Research*, 37, 224-232.

## DÜŞÜK MALİYETLİ BİR ADSORBAN OLARAK MANYEZİT ARTIĞI İLE SULU ÇÖZELTİDEN KOBALT GİDERİMİ

Keskinan, O., Göksu, M. Z. L., Yüceer, A., Başıbüyük, M., & Forster, C. F. (2003). Heavy metal adsorption characteristics of a submerged aquatic plant (*Myriophyllum spicatum*). *Process Biochemistry*, 39(2), 179-183.

Kumbur, H., Özsoy, H. D., Özer, Z., Demiray, H., & Misci, O. (2005). Pamuk kozasının adsorbent olarak kullanımı ile sulu çözeltilerden Cu(II) iyonlarının gideriminin araştırılması. 6. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, İstanbul, 308-313.

Lagergren, S. (1898). Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24, 1-39.

Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40, 1361-1403.

Lingamdinne, L. P., Koduru, J. R., Roh, H., Choi, Y. L., Chang, Y. Y., & Yang, J. K. (2016). Adsorption removal of Co(II) from waste-water using graphene oxide. *Hydrometallurgy*, 165, 90-96.

Ma, W., Song, X., Pan, Y., Cheng, Z., Xin, G., Wang B., & Wang, X. (2012). Adsorption behavior of crystal violet onto opal and reuse feasibility of opal-dye sludge for binding heavy metals from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 193-194, 381-390.

Mishra, S. R., Chandra, R., Kaila, J., & Darshi, S. (2017). Kinetics and isotherm studies for the adsorption of metal ions onto two soil types. *Environmental Technology & Innovation*, 7, 87-101.

Mohammed, R. R. (2012). Removal of heavy metals from waste water using black teawaste. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 37, 1505-1520.

Montanaria, T., Castoldi, L., Lietti, L., & Busca, G. (2011). Basic catalysis and catalysis assisted by basicity: FT-IR and TPD characterization of potassium-doped alumina. *Applied Catalysis A: General*, 400, 61-69.

Musapatika, E. T., Onyango, M. S., & Aoyi, O. (2010). Cobalt(II) removal from synthetic wastewater by adsorption on South African coal fly ash. *South African Journal of Science*, 106(9/10), 1-7.

Musso, T. B., Parolo, M. E., Pettinari, G., & Francisca, F. M. (2014). Cu(II) and Zn(II) adsorption capacity of three different clay liner materials. *Journal of Environmental Management*, 146, 50-58.

Osinska, M. (2017). Removal of lead(II), copper(II), cobalt(II) and nickel(II) ions from aqueous solutions using carbon gels. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 81, 678-692.

Raval, N. P., Shah, P. U., & Shah, N. K. (2016). Adsorptive removal of nickel(II) ions from aqueous environment: A review. *Journal of Environmental Management*, 179, 1-20.

Sariz, K., & Nuhoglu, A. (1992). Endüstriyel hammadde yatakları ve madenciligi. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi.

Sdiri, A., Higashi, T., Hatta, T., Jamoussi, F., & Tase, N. (2001). Evaluating the adsorptive capacity of montmorillonitic and calcareous clays on the removal of several heavy metals in aqueous systems. *Chemical Engineering Journal*, 172, 37-46.

Sulaymon, A. H., Abid, B. A., & Al-Najar, A. J. (2009). Removal of lead copper chromium and cobalt ions onto granular activated carbon in batch and fixed-bed adsorbers. *Chemical Engineering Journal*, 155, 647-653.

Wang, J., & Chen, C. (2009). Biosorbents for heavy metals removal and their future. *Biotechnology Advances*, 27, 195-226.

Weber, W. J., & Morris, J. C. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division ASCE*, 89, 31-59.

## **DÜŞÜK MALİYETLİ BİR ADSORBAN OLARAK MANYEZİT ARTIĞI İLE SULU ÇÖZELTİDEN KOBALT GİDERİMİ**

Weber, T. W., & Chakravorti, R. K. (1974). Pore and solid diffusion models for fixed bed adsorbers. *AIChE Journal*, 20, 228-238.

WHO (2011). *Guidelines for drinking-water quality* (4th ed.). Switzerland: WHO.

Zhang, L., Zeng, Y., & Cheng, Z. (2016). Removal of heavy metal ions using chitosan and modified chitosan: A review. *Journal of Molecular Liquids*, 214, 175-191.

# BLENDİNG TİP LUPAŞ OPERATÖRLERİNİN GENELLEMELERİ

Mediha Örcü<sup>1\*</sup>, Esra Erdaloğlu<sup>2</sup>, Özge Dalmanoğlu<sup>3</sup>

<sup>1,2,3</sup>Gazi Üniversitesi, Fen Fakültesi, Matematik Bölümü, ANKARA

medihaakcay@gazi.edu.tr

\*Sorumlu Yazar

## 1. GİRİŞ

1885 yılında Alman matematikçi Weierstrass tarafından sonlu aralıktaki her fonksiyona bu aralıkta yakınsayan reel katsayılı bir polinom dizisinin varlığı kanıtlanmıştır (Weierstrass, 1885). Daha sonra, 1912 yılında Rus matematikçi Bernstein, Weierstrass tarafından varlığı bilinen polinom dizisinin  $x \in [0,1]$  için

$$B_n(f; x) = \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} x^k (1-x)^{n-k} f\left(\frac{k}{n}\right)$$

şeklinde olduğunu ispatlayarak Bernstein polinomlarını tanıtmıştır (Bernstein, 1912).

Bohman (1952) ve Korovkin (1953) lineer pozitif operatörlerin sonlu aralıkta sürekli fonksiyona yaklaşımına ilişkin çok önemli teoremler vermişlerdir.

### 1.1. Teorem (Korovkin, 1953)

$f \in C[a, b]$  ve tüm reel ekseninde sınırlı  $|f(x)| < M_f$  olsun. Eğer  $T_n(f; x)$  lineer pozitif operatörler dizisi  $\forall x \in [a, b]$  için

$$i) \lim_{n \rightarrow \infty} \|T_n(1; x) - 1\|_{C[a,b]} = 0$$

$$ii) \lim_{n \rightarrow \infty} \|T_n(t; x) - x\|_{C[a,b]} = 0$$

$$iii) \lim_{n \rightarrow \infty} \|T_n(t^2; x) - x^2\|_{C[a,b]} = 0$$

koşullarını sağlıyorsa bu durumda  $[a, b]$  aralığında

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \|T_n(f; x) - f\|_{C[a,b]} = 0 \text{ dir.}$$

Korovkin teoremi yardımıyla birçok lineer pozitif operatörün yaklaşım özellikleri incelenmiştir. Bunlardan biri, 1950 yılında Szász tarafından tanımlanan

$$S_n(f; x) = e^{-nx} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(nx)^k}{k!} f\left(\frac{k}{n}\right), \quad x \in [0, \infty)$$

Szász operatörüdür (Szász, 1950).

Ayrıca Lupaş lineer pozitif operatörleri,

$$L_n(f; x) = (1-u)^{nx} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(nx)_k}{k!} f\left(\frac{k}{n}\right) u^k, \quad |u| < 1, \quad n \in \mathbb{N} \text{ ve } x \in [0, \infty)$$

olarak tanımlanmıştır (Lupaş, 1995). Agratini ise Lupaş operatörlerinde  $u = \frac{1}{2}$  olarak

## BLENDİNG TİP LUPAŞ OPERATÖRLERİNİN GENELLEMELERİ

$$A_n(f; x) = 2^{-nx} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(nx)_k}{2^k k!} f\left(\frac{k}{n}\right)$$

operatörünü tanımlamıştır (Agratini, 1999).

Operatörler tanımlandıktan sonra bu operatörlerin çeşitli genellemeleri ele alınmıştır. Durrmeyer tip ve Kantorovich tip genellemeler olarak bilinen integral tipli genellemeler ortaya çıkmıştır (Kantorovich, 1930; Durrmeyer, 1967; Derriennic, 1981). Lineer pozitif operatörlerin diğer bir genellemesi de  $q$  –analiz ile ilgilidir. Yaklaşımlar teorisinde  $q$  –genelleme kavramı ilk kez Lupaş (Lupaş, 1987) tarafından Bernstein polinomlarına uygulanmıştır. Phillips ise (Phillips, 1997) üzerinde daha sıklıkla çalışılan  $q$  –Bernstein polinomlarını tanımlamış ve yaklaşım özellikleri incelenmiştir.  $q$  –analiz kullanılarak elde edilen operatörlerle ilgili daha birçok çalışma yapılmıştır (Phillips, 2000; Oruç ve Tuncer, 2002; Ostrovska, 2003; Doğru ve Duman, 2006; Aral ve Gupta, 2006; Agratini ve Doğru, 2010; Dalmanoğlu ve Doğru, 2010; Örkücü ve Doğru, 2012).

Lineer pozitif operatörlerinin genellemesinin oluşturulmasının yollarından biri de iki farklı operatörü harmanlamaktır. Bu yolla üretilmiş yeni operatöre Blending Tip denir. Birçok yazar Blending Tip operatör elde etmiştir. Örneğin Miheşan (Miheşan, 1999), Baskakov operatörlerinin bir genellemesini bu yolla aşağıdaki şekilde elde etmiştir.

$$B_n^a(f; x) = \sum_{k=0}^{\infty} p_{n,k}(x, a) f\left(\frac{k}{n}\right), \quad x \geq 0.$$

Burada

$$p_{n,k}(x, a) = \frac{e^{-ax}}{2^{nx}} \frac{p_{n,k}(n, a)}{k!} \frac{x^k}{(1+x)^{n+k}},$$

ve

$$\sum_{k=0}^{\infty} p_{n,k}(x, a) = 1, \quad p_{n,k}(x, a) = \sum_{i=0}^k \binom{k}{i} (n)_i a^{k-i},$$

$$(n)_0 = 1, (n)_i = n(n+1) \dots (n+i-1), \quad i \geq 1 \text{ dir.}$$

Goyal ve Kajla ise Agratini tarafından verilen Lupaş operatörünün

$$G_n^\alpha(f; x) = \sum_{k=0}^{\infty} U_{n,k}(x, \alpha) f\left(\frac{k}{n}\right), \quad x \geq 0, \quad \alpha \geq 0$$

$$U_{n,k}(x, \alpha) = \frac{e^{-ax} V_{k,n}^\alpha(x) x^k}{2^{nx} k!}$$

$$\sum_{k=0}^{\infty} U_{n,k}(x, \alpha) = 1 \text{ ve } V_{k,n}^\alpha(x) = \sum_{i=0}^k \binom{k}{i} \frac{\alpha^{k-i} (nx)_i}{(2x)^i}$$

şeklinde bir genellemesini verdiler (Goyal ve Kajla, 2017).

Agrawal ve İspir (Agrawal ve İspir, 2016) Charlier polinomlarını içeren Szász operatörlerinin Chlodowsky polinomlarıyla kombinasyonunu ele almışlar ve yaklaşım özelliklerini vermişlerdir. Agrawal, Kumar ve Araci (Agrawal, Kumar ve Araci, 2017) Bernstein-Chlodowsky ve Szász-Appell-Kantorovich tip operatörünü tanımlamışlardır. Kajla ve Miclăuş (Kajla ve Miclăuş, 2018) Bernstein-Durrmeyer tipindeki GBS operatörlerinin Blending tip yaklaşım özelliklerini incelemişlerdir.

Bu çalışmada Goyal ve Kajla tarafından tanımlanan tek değişkenli Blending Tip Lupaş operatörlerinin iki değişkenli fonksiyonlar için tensor çarpımı yardımıyla modifikasyonu verilmiştir. Ayrıca tek değişkenli Blending Tip Lupaş operatörlerinin  $q$ -genellemesi tanımlanmış ve yaklaşım özellikleri incelenmiştir. İlk bölüm giriş kısmına ayrılmıştır. İkinci bölümde ise ihtiyaç duyulacak olan

## BLENDİNG TİP LUPAŞ OPERATÖRLERİNİN GENELLEMELERİ

tanım, teorem ve özelliklere yer verilmiş, Üçüncü bölümde, Goyal ve Kajla tarafından tanımlanan tek değişkenli Blending Tip Lupaş operatörlerinin iki değişkenli fonksiyon için modifikasyonu tanımlanmış, bu lineer pozitif operatör dizilerinin yaklaşım özellikleri, süreklilik modülü ile ve ağırlıklı uzayda elde edilmiştir. Ayrıca Lipschitz sınıfındaki yaklaşım özellikleri de verilmiştir. Dördüncü bölümde, tek değişkenli Blending Tip Lupaş operatörlerinin  $q$  –genellemesi tanımlanmış, test fonksiyonları ve momentleri elde edilmiştir. Böylece tanımlanan operatör dizisinin yaklaşım özellikleri ele alınmıştır.

## 2. TEMEL KAVRAMLAR

Bu bölümde kullanılacak bazı tanım, teorem ve özellikler verilecektir.

### 2.1. Lineer Pozitif Operatörler

#### 2.1.1. Tanım

$X$  ve  $Y$  iki fonksiyon uzayı olmak üzere,  $X'$  ten alınan her  $f$  fonksiyonu için  $Y$ 'de bir  $g$  fonksiyonunu karşılık getiren bir  $L$  dönüşümü varsa “ $X$  uzayından  $Y$  uzayına bir operatör tanımlanmıştır” denir.  $g \in Y$  ve  $x \in X$  nin tanım kümesinin bir elemanı olmak üzere  $L(f;x)=g(x)$  ile gösterilir (Hacısalıhoğlu ve Hacıyev, 1995).

#### 2.1.2. Tanım

$X$  ve  $Y$  iki fonksiyon uzayı olmak üzere,

$L: X \rightarrow Y$  bir operatör olsun.

$\forall f, g \in X$  ve  $\alpha, \beta \in \mathbb{R}$  için  $L$  operatörü

$$L(\alpha f + \beta g) = \alpha L(f) + \beta L(g)$$

şartını sağlıyorsa  $L$  operatörüne lineer operatör denir (Hacısalıhoğlu ve Hacıyev, 1995).

#### 2.1.3. Tanım

$X$  ve  $Y$  iki fonksiyon uzayı olmak üzere,

$L: X \rightarrow Y$  bir operatör olsun.

$\forall f \in X$  ve  $f \geq 0$  için  $Lf \geq 0$  şartını sağlıyorsa  $L$  operatörüne pozitif operatör denir.

$L$  operatörü lineerlik ve pozitiflik özelliklerini aynı anda sağlıyor ise lineer pozitif operatör denir.

#### 2.1.4. Tanım

$A \subset \mathbb{R}$  olmak üzere  $(f_n)$   $A$  üzerinde tanımlı reel değerli fonksiyon dizisi olsun.

$\forall \varepsilon > 0$  ve her bir  $x \in A$  noktasına karşılık öyle bir  $n_0 = n_0(\varepsilon, x) \in \mathbb{N}$  var ise  $\forall n > n_0$  olduğunda  $|f_n(x) - f(x)| < \varepsilon$  ise  $(f_n)$  fonksiyon dizisi  $f$  fonksiyonuna noktasal yakınsaktır denir.

#### 2.1.5. Tanım

$\forall \varepsilon > 0$  sayısına karşılık öyle bir  $n_0 = n_0(\varepsilon) \in \mathbb{N}$  varsa öyle ki  $\forall n > n_0$  ve  $\forall x \in A$  için

$|f_n(x) - f(x)| < \varepsilon$  ise  $(f_n)$  fonksiyon dizisi  $f$  fonksiyonuna düzgün yakınsaktır denir.

$(X, \| \cdot \|)$  bir fonksiyon uzayı ve  $(f_n) \subset X$  ve  $f \in X$  olsun.  $\forall \varepsilon > 0$  sayısına karşılık öyle bir  $n_0 = n_0(\varepsilon) \in \mathbb{N}$  var öyle ki  $\forall n > n_0$  için  $\|f_n - f\|_X < \varepsilon$  ise  $(f_n)$  fonksiyon dizisi  $X$  deki norma göre  $f$  fonksiyonuna yakınsaktır denir.

$(f_n) \subset C[a, b]$  dizisinin  $C[a, b]$  deki



## BLENDİNG TİP LUPAŞ OPERATÖRLERİNİN GENELLEMELERİ

$$\|f\|_{C[a,b]} = \max_{x \in [a,b]} |f(x)|$$

norma göre  $f$  fonksiyonuna yakınsaklığı,  $f$  fonksiyonuna düzgün yakınsaklığına denktir.

### 2.1.6. Tanım

$\rho(x) \geq 1$  tüm  $\mathbb{R}^m$  uzayında sürekli bir fonksiyon ve  $\lim_{|x| \rightarrow \infty} \rho(x) = \infty$  olsun. Bu durumda  $\mathbb{R}^m$  uzayında  $|f(x)| \leq M_f \rho(x)$  eşitsizliğini sağlayan fonksiyonlar kümesi  $B_\rho(\mathbb{R}^m)$  ile  $C_\rho(\mathbb{R}^m)$  uzayındaki tüm sürekli fonksiyonlar kümesi de  $C_\rho(\mathbb{R}^m)$  ile gösterilir. Burada  $M_f$ ,  $f$  fonksiyonuna bağlı sabit bir sayıdır.

$$\|f\|_\rho = \sup_{x \in \mathbb{R}^m} \frac{|f(x)|}{\rho(x)}$$

normu ile  $B_\rho(\mathbb{R}^m)$  ve  $C_\rho(\mathbb{R}^m)$  lineer normlu uzaylardır. Burada  $\rho$  fonksiyonuna ağırlık fonksiyonu,  $C_\rho$  ve  $B_\rho$  uzaylarına da ağırlıklı uzaylar denir. Özel durumda  $\varphi(x)$  tüm reel ekseninde monoton artan bir fonksiyon olmak üzere  $m = 1$  olması halinde

$\rho(x) = 1 + \varphi^2(x)$  şeklinde göz önüne alabiliriz.

$$C_\rho^k(\mathbb{R}^m), \lim_{|x| \rightarrow \infty} \frac{f(x)}{\rho(x)} = K_f < \infty$$

limiti ile  $C_\rho(\mathbb{R}^m)$  uzayının bir alt uzayıdır. Özel olarak  $K_f = 0$  olduğunda  $C_\rho^0$  alt uzayı elde edilir. Bu uzayın elemanları için  $\lim_{|x| \rightarrow \infty} \frac{|f(x)|}{\rho(x)} = 0$  olur (Hacısalıhoğlu ve Hacıyev, 1995).

### 2.1.7. Tanım

$f \in C_B(I)$  ( $I \subseteq \mathbb{R}$  de sürekli ve sınırlı fonksiyonlar uzayı)  $x \geq 0$  ve  $\delta > 0$  olmak üzere,

$$\omega(f; \delta) = \sup_{\substack{|t-x| \leq \delta \\ t, x \in I}} |f(t) - f(x)|$$

olarak tanımlanan  $\omega(f; \delta)$  ya  $f$  fonksiyonunun süreklilik modülü denir. Süreklilik modülü;

i)  $\omega(f; \delta) \geq 0$

ii)  $\delta_1 \leq \delta_2$  ise  $\omega(f; \delta_1) \leq \omega(f; \delta_2)$

iii)  $k \in \mathbb{N}$  için  $\omega(f; k\delta) \leq k\omega(f; \delta)$

iv)  $\lambda \in \mathbb{R}^+$  için  $\omega(f; \lambda\delta) \leq (\lambda + 1)\omega(f; \delta)$

v)  $|f(t) - f(x)| \leq \omega(f; |t - x|)$

vi)  $|f(t) - f(x)| \leq \left(\frac{|t-x|}{\delta} + 1\right) \omega(f; \delta)$

vii)  $\lim_{\delta \rightarrow 0} \omega(f; \delta) = 0 \Leftrightarrow f$  fonksiyonu  $I$  aralığında düzgün süreklidir.

özelliklerine sahiptir.

## 2.2. Blending Tip Lupaş Operatörleri

$f: [0, \infty) \rightarrow \mathbb{R}$  fonksiyonu için Lupaş (Lupaş, 1995) lineer pozitif operatörleri

$$L_n(f; x) = (1 - u)^{nx} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(nx)_k}{k!} f\left(\frac{k}{n}\right) u^k \quad |u| < 1, n \in \mathbb{N} \text{ ve } x \in [0, \infty), \quad (2.1)$$

şeklinde tanımlamıştır. Burada

## BLENDİNG TİP LUPAŞ OPERATÖRLERİNİN GENELLEMELERİ

$$\frac{1}{(1-u)^{nx}} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(nx)_k}{k!} u^k$$

ve  $(nx)_i = (nx)(nx+1)(nx+2) \dots (nx+i-1)$  olarak almıştır.

Ayrıca, Eş. 2.1 ile verilen Lupaş operatörünü Agratini (Agratini, 1999)  $u = \frac{1}{2}$  olarak aşağıdaki şekilde tanımlamıştır.

$$A_n(f; x) = 2^{-nx} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(nx)_k}{2^k k!} f\left(\frac{k}{n}\right) \quad (2.2)$$

Daha sonra Goyal ve Kajla (Goyal ve Kajla, 2017) Agratini tarafından Eş. 2.2 ile verilen Lupaş operatörlerinin bir genellemesini,

$$G_n^\alpha(f; x) = \sum_{k=0}^{\infty} U_{n,k}(x, \alpha) f\left(\frac{k}{n}\right), \quad x \geq 0, \quad \alpha \geq 0 \quad (2.3)$$

$$U_{n,k}(x, \alpha) = \frac{e^{-\alpha x} V_{k,n}^\alpha(x) x^k}{2^{nx} k!}$$

$$\sum_{k=0}^{\infty} U_{n,k}(x, \alpha) = 1 \quad \text{ve} \quad V_{k,n}^\alpha(x) = \sum_{i=0}^k \binom{k}{i} \frac{\alpha^{k-i} (nx)_i}{(2x)^i}$$

olarak tanımlamıştır.  $\alpha = 0$  için  $G_n^\alpha$  Eş. 2.2 ile verilen operatöre dönüşür.  $C_\gamma[0, \infty)$  uzayı,

$\gamma > 0$  için  $C_\gamma[0, \infty) := \{f \in C[0, \infty); |f(t)| \leq Ce^{\gamma t}, C > 0 \text{ ve } t \in [0, \infty)\}$  olarak tanımlanır.

### 2.2.1. Lemma

Goyal ve Kajla (Goyal ve Kajla, 2017)  $G_n^\alpha(f; x)$  operatörleri ve  $x \geq 0$  için aşağıdaki eşitlikleri vermişlerdir.

$$G_n^\alpha(1; x) = 1$$

$$G_n^\alpha(t; x) = x + \frac{\alpha x}{n}$$

$$G_n^\alpha(t^2; x) = x^2 + \frac{\alpha^2 x^2}{n^2} + \frac{\alpha x}{n^2} + \frac{2x}{n} + \frac{2\alpha x^2}{n}$$

### 2.2.2. Lemma

$x \in [0, \infty)$  ve  $\alpha \geq 0$  için aşağıdaki eşitlikler sağlanır.

$$G_n^\alpha((t-x); x) = \frac{\alpha x}{n}$$

$$G_n^\alpha((t-x)^2; x) = \frac{\alpha^2 x^2}{n^2} + \frac{\alpha x}{n^2} + \frac{2x}{n}$$

$$G_n^\alpha((t-x)^4; x) = \frac{1}{n^4} (\alpha^4 x^4 + 6\alpha^3 x^3 + 7\alpha^2 x^2 + \alpha x)$$

$$+ \frac{1}{n^3} (12\alpha^2 x^3 + 36\alpha x^2 + 26x) + \frac{1}{n^2} (12\alpha^2 x^4 + 36\alpha x^3 + 36x^2).$$

### 2.2.3. Teorem

$f \in C_\gamma[0, \infty)$  olsun. Her  $[c, d] \subset [0, \infty)$  kümesinde  $\lim_{n \rightarrow \infty} G_n^\alpha(f; x) = f(x)$  limiti düzgün olarak sağlanır.

*İspat*

## BLENDİNG TİP LUPAŞ OPERATÖRLERİNİN GENELLEMELERİ

Lemma 2.2.1 göz önüne alındığında

$$\lim_{n \rightarrow \infty} G_n^\alpha(1; x) = 1$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} G_n^\alpha(t; x) = x$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} G_n^\alpha(t^2; x) = x^2$$

$[c, d] \subset \mathbb{R}^+$  nın her kompakt alt kümesinde Bohman Korovkin teoreminden teoremin ispatı tamamlanır.

### 3. İKİ DEĞİŞKENLİ FONKSİYONLAR İÇİN BLENDİNG TİP LUPAŞ OPERATÖRLERİ

$G_n^\alpha(f; x)$  operatörünün iki değişkenli fonksiyonlar sınıfında bir genellemesini  $n \in \mathbb{N}$  ve  $x, y \in [0, \infty)$ ,  $\alpha \geq 0$  olmak üzere

$$G_{n,m}^\alpha(f; x, y) = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} f\left(\frac{k}{n}, \frac{l}{m}\right) U_{k,l,n,m}(x, y, \alpha) \quad \alpha \geq 0, \quad x, y \geq 0 \quad (3.1)$$

olarak tanımlayalım. Burada,

$$U_{k,l,n,m}(x, y, \alpha) = \frac{e^{-\alpha x} e^{-\alpha y} V_{k,l,n,m}^\alpha(x, y) x^k y^l}{2^{nx} 2^{my} k! l!}$$

ve

$$\sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} U_{k,l,n,m}(x, y, \alpha) = 1 \text{ dir.}$$

Eş. 3.1 ile verilen operatörlerin lineer ve pozitif olduğu görülmektedir. İki değişkenli fonksiyonlar için Korovkin tipli teorem Volkov (Volkov, 1957) 'de bulunabilir.

#### 3.1. Lemma

Aşağıdaki eşitliklere  $G_{n,m}^\alpha(f; x, y)$  operatöründe ihtiyaç duyacağız.

$$V_{k,l,n,m}^\alpha(x, y) = \sum_{i=0}^k \sum_{j=0}^l \binom{k}{i} \binom{l}{j} \frac{(nx)_i (my)_j \alpha^{k-i} \alpha^{l-j}}{(2x)^i (2y)^j} \text{ olmak üzere}$$

$$(i) \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{V_{k,l,n,m}^\alpha(x, y) x^k y^l}{k! l!} = 2^{nx} 2^{my} e^{\alpha(x+y)},$$

$$(ii) \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{V_{k+1,l,n,m}^\alpha(x, y) x^{k+1} y^l}{k! l!} = (2^{nx} e^{\alpha x} (\alpha + nx) 2^{my} e^{\alpha y}),$$

$$(iii) \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{V_{k+2,l,n,m}^\alpha(x, y) x^{k+2} y^l}{k! l!} = \left( (\alpha^2 x^2 + 2nx^2 \alpha + nx(nx+1)) 2^{nx} e^{\alpha x} \right) 2^{my} e^{\alpha y} \text{ dir.}$$

*İspat*

$\alpha \geq 0$  ve  $x, y \in [0, \infty)$  için,

$$\begin{aligned} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{V_{k,l,n,m}^\alpha(x, y) x^k y^l}{k! l!} &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^k}{k!} \sum_{i=0}^k \binom{k}{i} \frac{\alpha^{k-i} (nx)_i}{(2x)^i} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{y^l}{l!} \sum_{j=0}^l \binom{l}{j} \frac{\alpha^{l-j} (my)_j}{(2y)^j} \\ &= \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{i=0}^k \frac{(\alpha x)^{k-i} (nx)_i}{2^i (k-i)! i!} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{j=0}^l \frac{(\alpha y)^{l-j} (my)_j}{2^j (l-j)! j!} \\ &= 2^{nx} e^{\alpha x} 2^{my} e^{\alpha y} \end{aligned}$$

## BLENDİNG TİP LUPAŞ OPERATÖRLERİNİN GENELLEMELERİ

$$\begin{aligned}
 & \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{V_{k+1,l,n,m}^{\alpha}(x,y)x^{k+1}y^l}{k!l!} \\
 &= \left( \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^{k+1}}{k!} \sum_{i=0}^k \binom{k}{i} \frac{\alpha^{k+1-i}(nx)_i}{(2x)^i} + \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^{k+1}}{k!} \sum_{i=1}^{k+1} \binom{k}{i-1} \frac{\alpha^{k+1-i}(nx)_i}{(2x)^i} \right) 2^{my} e^{\alpha y} \\
 &= \left( \alpha x \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^k}{k!} V_{k,n}^{\alpha}(x) + \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^{k+1}}{k!} \sum_{i=0}^k \binom{k}{i} \frac{\alpha^{k-i}(nx)_{i+1}}{(2x)^{i+1}} \right) 2^{my} e^{\alpha y} \\
 &= \left( \alpha x (2^{nx} e^{\alpha x}) + \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^{k+1}}{k!} \sum_{i=0}^k \binom{k}{i} \frac{\alpha^{k-i}(nx)(nx+1)_i}{(2x)^{i+1}} \right) 2^{my} e^{\alpha y} \\
 &= \left( \alpha x (2^{nx} e^{\alpha x}) + \frac{nx 2^{nx+1} e^{\alpha x}}{2} \right) 2^{my} e^{\alpha y} \\
 &= (2^{nx} e^{\alpha x} (\alpha + n)x) 2^{my} e^{\alpha y} \\
 & \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{V_{k+2,l,n,m}^{\alpha}(x,y)x^{k+2}y^l}{k!l!} \\
 &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^{k+2}}{k!} \sum_{i=0}^{k+2} \binom{k+2}{i} \frac{\alpha^{k+2-i}(nx)_i}{(2x)^i} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{y^l}{l!} \sum_{j=0}^l \binom{l}{j} \frac{\alpha^{l-j}(my)_j}{(2y)^j} \\
 &= \left( \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^{k+2}}{k!} \sum_{i=1}^{k+1} \binom{k+1}{i-1} \frac{\alpha^{k+2-i}(nx)_i}{(2x)^i} + \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^{k+2}}{k!} \sum_{i=0}^{k+1} \binom{k+1}{i} \frac{\alpha^{k+2-i}(nx)_i}{(2x)^i} \right) 2^{my} e^{\alpha y} \\
 &= \left( \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^{k+2}}{k!} \sum_{i=0}^{k+1} \binom{k+1}{i} \frac{\alpha^{k+1-i}(nx)_{i+1}}{(2x)^{i+1}} + \alpha x \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^{k+1}}{k!} V_{k+1,n}^{\alpha}(x) \right) 2^{my} e^{\alpha y} \\
 &= \left( \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^{k+2}}{k!} \sum_{i=0}^k \binom{k}{i} \frac{\alpha^{k+1-i}(nx)_{i+1}}{(2x)^{i+1}} + \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^{k+2}}{k!} \sum_{i=1}^{k+1} \binom{k}{i-1} \frac{\alpha^{k+1-i}(nx)_{i+1}}{(2x)^{i+1}} \right. \\
 &\quad \left. + \alpha x \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^{k+1}}{k!} V_{k+1,n}^{\alpha}(x) \right) 2^{my} e^{\alpha y} \\
 &= \left( \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^{k+2}}{k!} \sum_{i=0}^k \binom{k}{i} \frac{\alpha^{k+1-i}(nx)(nx+1)_i}{(2x)^{i+1}} + \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^{k+2}}{k!} \sum_{i=0}^k \binom{k}{i} \frac{\alpha^{k-i}(nx)_{i+2}}{(2x)^{i+2}} \right. \\
 &\quad \left. + \alpha x (2^{nx} e^{\alpha x} (\alpha + n)x) \right) 2^{my} e^{\alpha y}
 \end{aligned}$$

## BLENDİNG TİP LUPAŞ OPERATÖRLERİNİN GENELLEMELERİ

$$\begin{aligned}
 &= \left( \frac{(nx)x^2 \alpha^{2nx+1} e^{\alpha x}}{2x} + \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^{k+2}}{k!} \sum_{i=0}^k \binom{k}{i} \frac{\alpha^{k-i} (nx)(nx+1)(nx+2)_i}{(2x)^{i+2}} \right. \\
 &\quad \left. + 2^{nx} e^{\alpha x} (\alpha^2 x^2 + \alpha x^2 n) \right) 2^{my} e^{\alpha y} \\
 &= \left( nx^2 \alpha (2^{nx} e^{\alpha x}) + \frac{x^2 (nx)(nx+1) 2^{nx+2} e^{\alpha x}}{(2x)^2} + 2^{nx} e^{\alpha x} (\alpha^2 x^2 + \alpha x^2 n) \right) 2^{my} e^{\alpha y} \\
 &= (2^{nx} e^{\alpha x} (nx^2 \alpha + nx(nx+1) + \alpha^2 x^2 + \alpha x^2 n)) 2^{my} e^{\alpha y} \\
 &= ((\alpha^2 x^2 + 2nx^2 \alpha + nx(nx+1)) 2^{nx} e^{\alpha x}) 2^{my} e^{\alpha y}.
 \end{aligned}$$

### 3.2. Lemma

$\alpha \geq 0$  ve  $x, y \in [0, \infty)$  için Lemma 3.1 den  $G_{n,m}^{\alpha}(f; x, y)$  lineer pozitif operatörleri için aşağıdaki eşitlikleri yazabiliriz.

$$(i) G_{n,m}^{\alpha}(1; x, y) = 1 \tag{3.2}$$

$$(ii) G_{n,m}^{\alpha}(t; x, y) = x + \frac{\alpha x}{n} \tag{3.3}$$

$$(iii) G_{n,m}^{\alpha}(t^2; x, y) = x^2 + \frac{\alpha^2 x^2}{n^2} + \frac{\alpha x}{n^2} + \frac{2x}{n} + \frac{2\alpha x^2}{n} \tag{3.4}$$

$$(iv) G_{n,m}^{\alpha}(s; x, y) = y + \frac{\alpha y}{m} \tag{3.5}$$

$$(v) G_{n,m}^{\alpha}(s^2; x, y) = y^2 + \frac{\alpha^2 y^2}{m^2} + \frac{\alpha y}{m^2} + \frac{2y}{m} + \frac{2\alpha y^2}{m} \tag{3.6}$$

*İspat*

$$\begin{aligned}
 G_{n,m}^{\alpha}(1; x, y) &= \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} f\left(\frac{k}{n}, \frac{l}{m}\right) U_{k,l,n,m}(x, y, \alpha) \quad \alpha \geq 0, \quad x \geq 0 \\
 &= \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{e^{-\alpha x} e^{-\alpha y} V_{k,l,n,m}^{\alpha}(x, y) x^k y^l}{2^{nx} 2^{my} k! l!} \\
 &= \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{e^{-\alpha x} e^{-\alpha y}}{2^{nx} 2^{my}} \sum_{i=0}^k \sum_{j=0}^l \binom{k}{i} \binom{l}{j} \frac{(nx)_i (my)_j \alpha^{k-i} \alpha^{l-j} x^k y^l}{(2x)^i (2y)^j k! l!} \\
 &= \frac{e^{-\alpha x} e^{-\alpha y}}{2^{nx} 2^{my}} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^k}{k!} \sum_{i=0}^k \binom{k}{i} \frac{\alpha^{k-i} (nx)_i}{(2x)^i} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{y^l}{l!} \sum_{j=0}^l \binom{l}{j} \frac{\alpha^{l-j} (my)_j}{(2y)^j} \\
 &= \frac{e^{-\alpha x} e^{-\alpha y}}{2^{nx} 2^{my}} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{i=0}^k \frac{(\alpha x)^{k-i} (nx)_i}{2^i (k-i)! i!} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{j=0}^l \frac{(\alpha y)^{l-j} (my)_j}{2^j (l-j)! j!} \\
 &= \frac{e^{-\alpha x} e^{-\alpha y}}{2^{nx} 2^{my}} 2^{nx} e^{\alpha x} 2^{my} e^{\alpha y} \\
 &= 1.
 \end{aligned}$$

## BLENDİNG TİP LUPAŞ OPERATÖRLERİNİN GENELLEMELERİ

$$\begin{aligned}
 G_{n,m}^{\alpha}(t; x, y) &= \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{e^{-\alpha x} e^{-\alpha y} V_{k,l,n,m}^{\alpha}(x, y) x^k y^l}{2^{nx} 2^{my} k! l!} \left(\frac{k}{n}\right) \\
 &= \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{e^{-\alpha x} e^{-\alpha y}}{2^{nx} 2^{my}} \sum_{i=0}^k \sum_{j=0}^l \binom{k}{i} \binom{l}{j} \frac{(nx)_i (my)_j \alpha^{k-i} \alpha^{l-j}}{(2x)^i (2y)^j} \frac{x^k y^l}{(k-1)! l!} \left(\frac{1}{n}\right) \\
 &= \frac{e^{-\alpha x} e^{-\alpha y}}{2^{nx} 2^{my}} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^{k+1}}{k!} \sum_{i=0}^{k+1} \binom{k+1}{i} \frac{\alpha^{k+1-i} (nx)_i}{(2x)^i} \left(\frac{1}{n}\right) \\
 &\quad \times \sum_{l=0}^{\infty} \frac{y^l}{l!} \sum_{j=0}^l \binom{l}{j} \frac{\alpha^{l-j} (my)_j}{(2y)^j} \\
 &= \frac{e^{-\alpha x} e^{-\alpha y}}{2^{nx} 2^{my}} \left(\frac{1}{n}\right) \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{V_{k+1,l,n,m}^{\alpha}(x, y) x^{k+1} y^l}{k! l!} \\
 &= \frac{e^{-\alpha x} e^{-\alpha y}}{2^{nx} 2^{my}} \left(\frac{1}{n}\right) (2^{nx} e^{\alpha x} (\alpha + n)x) 2^{my} e^{\alpha y} \\
 &= x + \frac{\alpha x}{n} \\
 G_{n,m}^{\alpha}(t^2; x, y) &= \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{e^{-\alpha x} e^{-\alpha y} V_{k,l,n,m}^{\alpha}(x, y) x^k y^l}{2^{nx} 2^{my} k! l!} \\
 &= \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{e^{-\alpha x} e^{-\alpha y}}{2^{nx} 2^{my}} \times \left[ \sum_{i=0}^k \sum_{j=0}^l \binom{k}{i} \binom{l}{j} \frac{(nx)_i (my)_j \alpha^{k-i} \alpha^{l-j} x^k y^l}{(2x)^i (2y)^j k! l!} \right] \left(\frac{k(k-1) + k}{n^2}\right) \\
 &= \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{e^{-\alpha x} e^{-\alpha y}}{2^{nx} 2^{my}} \left( \sum_{i=0}^k \sum_{j=0}^l \binom{k}{i} \binom{l}{j} \frac{(nx)_i (my)_j \alpha^{k-i} \alpha^{l-j} x^k y^l}{(2x)^i (2y)^j (k-2)! l!} \frac{1}{n^2} \right. \\
 &\quad \left. + \sum_{i=0}^k \sum_{j=0}^l \binom{k}{i} \binom{l}{j} \frac{(nx)_i (my)_j \alpha^{k-i} \alpha^{l-j} x^k y^l}{(2x)^i (2y)^j (k-1)! l!} \frac{1}{n^2} \right) \\
 &= \frac{e^{-\alpha x} e^{-\alpha y}}{2^{nx} 2^{my}} \left(\frac{1}{n^2}\right) \left( \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{V_{k+2,l,n,m}^{\alpha}(x, y) x^{k+2} y^l}{k! l!} + \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{V_{k+1,l,n,m}^{\alpha}(x, y) x^{k+1} y^l}{k! l!} \right) \\
 &= \frac{e^{-\alpha x} e^{-\alpha y}}{2^{nx} 2^{my}} \left(\frac{1}{n^2}\right) (2^{nx} e^{\alpha x} (\alpha^2 x^2 + 2nx^2 \alpha + nx(nx+1) + (\alpha+n)x)) 2^{my} e^{\alpha y} \\
 &= x^2 + \frac{\alpha^2 x^2}{n^2} + \frac{\alpha x}{n^2} + \frac{2x}{n} + \frac{2\alpha x^2}{n}
 \end{aligned}$$

$\alpha \geq 0$  ve  $x, y \in [0, \infty)$  için,

$$\begin{aligned}
 G_{n,m}^{\alpha}(s; x, y) &= \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{e^{-\alpha x} e^{-\alpha y} V_{k,l,n,m}^{\alpha}(x, y) x^k y^l}{2^{nx} 2^{my} k! l!} \left(\frac{l}{m}\right) \\
 &= \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{e^{-\alpha x} e^{-\alpha y}}{2^{nx} 2^{my}} \sum_{i=0}^k \sum_{j=0}^l \binom{k}{i} \binom{l}{j} \frac{(nx)_i (my)_j \alpha^{k-i} \alpha^{l-j}}{(2x)^i (2y)^j} \frac{x^k y^l}{k! (l-1)!} \left(\frac{1}{m}\right)
 \end{aligned}$$

## BLENDİNG TİP LUPAŞ OPERATÖRLERİNİN GENELLEMELERİ

$$\begin{aligned}
 &= \frac{e^{-\alpha x} e^{-\alpha y}}{2^{nx} 2^{my}} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^k}{k!} \sum_{i=0}^k \binom{k}{i} \frac{\alpha^{k-i} (nx)_i}{(2x)^i} \\
 &\times \sum_{l=0}^{\infty} \frac{y^{l+1}}{l!} \sum_{j=0}^{l+1} \binom{l+1}{j} \frac{\alpha^{l+1-j} (my)_j}{(2y)^j} \left(\frac{1}{m}\right) \\
 &= \frac{e^{-\alpha x} e^{-\alpha y}}{2^{nx} 2^{my}} \left(\frac{1}{m}\right) \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{V_{k,l+1,n,m}^{\alpha}(x,y) x^k y^{l+1}}{k! l!} \\
 &= \frac{e^{-\alpha x} e^{-\alpha y}}{2^{nx} 2^{my}} \left(\frac{1}{m}\right) (2^{my} e^{\alpha y} (\alpha + m)y) 2^{nx} e^{\alpha x} \\
 &= \left(y + \frac{\alpha y}{m}\right) \\
 G_{n,m}^{\alpha}(s^2; x, y) &= \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{e^{-\alpha x} e^{-\alpha y} V_{k,l,n,m}^{\alpha}(x,y) x^k y^l}{2^{nx} 2^{my}} \left(\frac{l}{m}\right)^2 \\
 &= \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{e^{-\alpha x} e^{-\alpha y}}{2^{nx} 2^{my}} \times \left[ \sum_{i=0}^k \sum_{j=0}^l \binom{k}{i} \binom{l}{j} \frac{(nx)_i (my)_j \alpha^{k-i} \alpha^{l-j} x^k y^l}{(2x)^i (2y)^j k! l!} \left(\frac{l(l-1)+l}{m^2}\right) \right] \\
 &= \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{e^{-\alpha x} e^{-\alpha y}}{2^{nx} 2^{my}} \left( \sum_{i=0}^k \sum_{j=0}^l \binom{k}{i} \binom{l}{j} \frac{(nx)_i (my)_j \alpha^{k-i} \alpha^{l-j} x^k y^l}{(2x)^i (2y)^j k! (l-2)!} \frac{1}{m^2} \right. \\
 &\quad \left. + \sum_{i=0}^k \sum_{j=0}^l \binom{k}{i} \binom{l}{j} \frac{(nx)_i (my)_j \alpha^{k-i} \alpha^{l-j} x^k y^l}{(2x)^i (2y)^j k! (l-1)!} \frac{1}{m^2} \right) \\
 &= \frac{e^{-\alpha x} e^{-\alpha y}}{2^{nx} 2^{my}} \left( \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^k}{k!} \sum_{i=0}^k \binom{k}{i} \frac{\alpha^{k-i} (nx)_i}{(2x)^i} \right) \\
 &\quad \times \left( \sum_{l=0}^{\infty} \frac{y^{l+2}}{l!} \sum_{j=0}^{l+2} \binom{l+2}{j} \frac{\alpha^{l+2-j} (my)_j}{(2y)^j} \left(\frac{1}{m^2}\right) \right. \\
 &\quad \left. + \sum_{l=0}^{\infty} \frac{y^{l+1}}{l!} \sum_{j=0}^{l+1} \binom{l+1}{j} \frac{\alpha^{l+1-j} (my)_j}{(2y)^j} \left(\frac{1}{m^2}\right) \right) \\
 &= \frac{e^{-\alpha x} e^{-\alpha y}}{2^{nx} 2^{my}} \left(\frac{1}{m^2}\right) \\
 &\quad \times \left( \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{V_{k,l+2,n,m}^{\alpha}(x,y) x^k y^{l+2}}{k! l!} + \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{V_{k,l+1,n,m}^{\alpha}(x,y) x^k y^{l+1}}{k! l!} \right) \\
 &= \frac{e^{-\alpha x} e^{-\alpha y}}{2^{nx} 2^{my}} \left(\frac{1}{m^2}\right) (2^{my} e^{\alpha y} (\alpha^2 y^2 + 2my^2 \alpha + my(my+1) + (\alpha+m)y)) 2^{nx} e^{\alpha x} \\
 &= y^2 + \frac{\alpha^2 y^2}{m^2} + \frac{\alpha y}{m^2} + \frac{2y}{m} + \frac{2\alpha y^2}{m}
 \end{aligned}$$

### 3.3. Lemma

$\alpha \geq 0$  ve  $x, y \in [0, \infty)$  olsun.  $G_{n,m}^{\alpha}$  operatörleri için aşağıdaki eşitlikleri verebiliriz.

## BLENDİNG TİP LUPAŞ OPERATÖRLERİNİN GENELLEMELERİ

$$\begin{aligned}
 \text{(i)} \quad G_{n,m}^\alpha((t-x); x, y) &= \frac{\alpha x}{n} \\
 \text{(ii)} \quad G_{n,m}^\alpha((t-x)^2; x, y) &= \frac{\alpha^2 x^2}{n^2} + \frac{\alpha x}{n^2} + \frac{2x}{n} \\
 \text{(iii)} \quad G_{n,m}^\alpha((t-x)^4; x, y) &= \frac{1}{n^4}(\alpha^4 x^4 + 6\alpha^3 x^3 + 7\alpha^2 x^2 + \alpha x) \\
 &\quad + \frac{1}{n^3}(12\alpha^2 x^3 + 36\alpha x^2 + 26x) \\
 &\quad + \frac{1}{n^2}(12\alpha^2 x^4 + 36\alpha x^3 + 36x^2) \\
 \text{(iv)} \quad G_{n,m}^\alpha((s-y); x, y) &= \frac{\alpha y}{m} \\
 \text{(v)} \quad G_{n,m}^\alpha((s-y)^2; x, y) &= \frac{\alpha^2 y^2}{m^2} + \frac{\alpha y}{m^2} + \frac{2y}{m} \\
 \text{(vi)} \quad G_{n,m}^\alpha((s-y)^4; x, y) &= \frac{1}{m^4}(\alpha^4 y^4 + 6\alpha^3 y^3 + 7\alpha^2 y^2 + \alpha y) \\
 &\quad + \frac{1}{m^3}(12\alpha^2 y^3 + 36\alpha y^2 + 26y) \\
 &\quad + \frac{1}{m^2}(12\alpha^2 y^4 + 36\alpha y^3 + 36y^2)
 \end{aligned}$$

### 3.4. Teorem

$I_{ab} := [0, a] \times [0, b] \mathbb{R}_+^2$  nin bir alt kümesi olmak üzere her  $f \in C(I_{ab})$  için  $G_{n,m}^\alpha(f; \dots)$  operatörler dizisi  $f$ 'e düzgün olarak sağlanır.

*İspat*

Lemma 3.2 göz önüne alındığında

$[0, a] \times [0, b] = I_{ab}$  gibi kompakt kümede

$$\lim_{n,m \rightarrow \infty} G_{n,m}^\alpha(1; x, y) = 1$$

$$\lim_{n,m \rightarrow \infty} G_{n,m}^\alpha(t; x, y) = x$$

$$\lim_{n,m \rightarrow \infty} G_{n,m}^\alpha(t^2; x, y) = x^2$$

$$\lim_{n,m \rightarrow \infty} G_{n,m}^\alpha(s; x, y) = y$$

$$\lim_{n,m \rightarrow \infty} G_{n,m}^\alpha(s^2; x, y) = y^2$$

koşulları sağlandığında Volkov teoreminden her  $f \in C(I_{ab})$  için  $\lim_{n,m \rightarrow \infty} G_{n,m}^\alpha(f; x, y) = f(x, y)$  limiti sağlanır.

### 3.5. $G_{n,m}^\alpha(f; x, y)$ İçin Yaklaşım Derecesi

$I_{ab} := [0, a] \times [0, b] \mathbb{R}_+^2$  nin bir alt kümesi olmak üzere,  $C(I_{ab})$ ,  $I_{ab}$  kompakt alt aralığında reel değerli, sürekli fonksiyon uzayı olmak üzere, iki değişkenli fonksiyonlar için  $x$  ve  $y$  ye göre süreklilik modülleri

$$\omega^1(f; \delta) = \sup\{|f(x_1, y) - f(x_2, y)|: y \in [0, b] \text{ ve } |x_1 - x_2| < \delta\}$$

$$\omega^2(f; \delta) = \sup\{|f(x, y_1) - f(x, y_2)|: x \in [0, a] \text{ ve } |y_1 - y_2| < \delta\}$$

şeklinde tanımlanır (Anastssiou ve Gal, 2000).



## BLENDİNG TİP LUPAŞ OPERATÖRLERİNİN GENELLEMELERİ

### 3.5.1. Teorem

$f \in C(I_{ab})$  için  $|G_{n,m}^\alpha(f; x, y) - f(x, y)| \leq 2(\omega^1(f, \delta_n) + \omega^2(f, \delta_m))$  dir. Burada,

$$\delta_n = \left( \frac{\alpha^2 a^2}{n^2} + \frac{\alpha a}{n^2} + \frac{2a}{n} \right)^{1/2}$$

ve

$$\delta_m = \left( \frac{\alpha^2 b^2}{m^2} + \frac{\alpha b}{m^2} + \frac{2b}{m} \right)^{1/2}$$

olarak alınmıştır.

*İspat*

Süreklilik modülünün tanımından ve Lemma 3.3 ve Cauchy Schwarz eşitsizliğinden yararlanarak,

$$\begin{aligned} |G_{n,m}^\alpha(f; x, y) - f(x, y)| &\leq G_{n,m}^\alpha(|f(t, s) - f(x, y)|; x, y) \\ &\leq G_{n,m}^\alpha(|f(t, s) - f(x, s)|; x, y) \\ &\quad + G_{n,m}^\alpha(|f(x, s) - f(x, y)|; x, y) \\ &\leq G_{n,m}^\alpha(\omega^1(f; |t - x|); x, y) \\ &\quad + G_{n,m}^\alpha(\omega^2(f; |s - y|); x, y) \\ &\leq \omega^1(f; \delta_n) \left[ 1 + \frac{1}{\delta_n} G_{n,m}^\alpha(|t - x|; x, y) \right] \\ &\quad + \omega^2(f; \delta_m) \left[ 1 + \frac{1}{\delta_m} G_{n,m}^\alpha(|s - y|; x, y) \right] \\ &\leq \omega^1(f; \delta_n) \left[ 1 + \frac{1}{\delta_n} \left( G_{n,m}^\alpha((t - x)^2; x, y) \right)^{\frac{1}{2}} \right] \\ &\quad + \omega^2(f; \delta_m) \left[ 1 + \frac{1}{\delta_m} \left( G_{n,m}^\alpha((s - y)^2; x, y) \right)^{\frac{1}{2}} \right] \end{aligned}$$

Lemma 3.3 den görüldüğü gibi  $G_{n,m}^\alpha((t - x)^2; x, y), G_{n,m}^\alpha((s - y)^2; x, y)$  sırasıyla  $x, y$  değişkenlerine göre artan olduğundan

$$\delta_n = \left( \frac{\alpha^2 a^2}{n^2} + \frac{\alpha a}{n^2} + \frac{2a}{n} \right)^{1/2}$$

ve

$$\delta_m = \left( \frac{\alpha^2 b^2}{m^2} + \frac{\alpha b}{m^2} + \frac{2b}{m} \right)^{1/2}$$

alınır ve için istenen eşitsizlik elde edilir.

### 3.5.2. Teorem

$\gamma_1, \gamma_2 \in (0, 1]$  için  $f \in Lip_M(\gamma_1, \gamma_2)$  olmak üzere,

$$|f(t, s) - f(x, y)| \leq M|t - x|^{\gamma_1}|s - y|^{\gamma_2}$$

$$\|G_{n,m}^\alpha(f) - f\| \leq M\delta_{n,x}^{\gamma_1/2}\delta_{m,y}^{\gamma_2/2}, \quad x, y \geq 0$$

## BLENDİNG TİP LUPAŞ OPERATÖRLERİNİN GENELLEMELERİ

eşitsizliği sağlar. Buradaki

$$\delta_n = \left( G_{n,m}^\alpha((t-x)^2; x, y) \right)^{1/2}$$

ve

$$\delta_m = \left( G_{n,m}^\alpha((s-y)^2; x, y) \right)^{1/2}$$

olarak alınmıştır.

*İspat*

$f \in Lip_M(\gamma_1, \gamma_2)$  olduğundan,

$$\begin{aligned} |G_{n,m}^\alpha(f; x, y) - f(x, y)| &\leq G_{n,m}^\alpha(|f(t, s) - f(x, y)|; x, y) \\ &\leq G_{n,m}^\alpha(M|t-x|^{\gamma_1}|s-y|^{\gamma_2}; x, y) \\ &\leq MG_{n,m}^\alpha(|t-x|^2; x, y)G_{n,m}^\alpha(|s-y|^2; x, y) \end{aligned}$$

$(p_1, q_1) = \left(\frac{2}{\gamma_1}, \frac{2}{2-\gamma_1}\right)$  ve  $(p_2, q_2) = \left(\frac{2}{\gamma_2}, \frac{2}{2-\gamma_2}\right)$  olmak üzere Hölder eşitsizliği uygulanırsa,

$$\begin{aligned} |G_{n,m}^\alpha(f; x, y) - f(x, y)| &\leq MG_{n,m}^\alpha(|t-x|^2; x, y)^{\gamma_1/2} G_{n,m}^\alpha(1; x, y)^{2-\gamma_1/2} \\ &\quad \times G_{n,m}^\alpha(|s-y|^2; x, y)^{\gamma_2/2} G_{n,m}^\alpha(1; x, y)^{2-\gamma_2/2} \\ &\leq M\delta_n^{\gamma_1/2} \delta_m^{\gamma_2/2} \end{aligned}$$

böylece ispat tamamlanmış olur.

### 3.6. Ağırlıklı Uzayda. $G_{n,m}^\alpha(f; x, y)$ Operatörleri İçin Yaklaşım Özellikleri

$\mathbb{R}_+^2 = \{(x, y): x \geq 0, y \geq 0\}$  olmak üzere,  $\mathbb{R}_+^2$  uzayında  $|f(x, y)| \leq M_f \rho(x, y)$  eşitsizliğini sağlayan fonksiyonlar kümesi  $B_\rho(\mathbb{R}_+^2)$  ile gösterilmektedir. Burada  $(x, y) \in \mathbb{R}_+^2$  ve  $M_f, f$  fonksiyonuna bağlı bir sabittir.  $B_\rho(\mathbb{R}_+^2)$  uzayının tüm sürekli fonksiyonlarının alt uzayını  $C_\rho(\mathbb{R}_+^2)$  ile gösteririz.

$$\|f\|_\rho = \sup_{(x,y) \in \mathbb{R}_+^2} \frac{|f(x, y)|}{\rho(x, y)}$$

normu ile  $B_\rho(\mathbb{R}_+^2)$  ve  $C_\rho(\mathbb{R}_+^2)$  lineer normlu uzaylardır. Burada  $\rho(x, y) = 1 + x^2 + y^2$  fonksiyonuna ağırlık fonksiyonu,  $B_\rho$  ve  $C_\rho$  uzaylarına da ağırlıklı uzaylar denir.

$C_\rho^*(\mathbb{R}_+^2)$ ,

$$\lim_{|(x,y)| \rightarrow \infty} \frac{f(x, y)}{\rho(x, y)} = k_f < \infty$$

limiti ile  $C_\rho(\mathbb{R}_+^2)$  uzayının bir alt uzayıdır.

#### 3.6.1. Teorem (Hacısalıhoğlu ve Hacıyev, 1995)

Keyfi  $m \geq 1$  için  $|x| = \sqrt{x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_m^2}$  olmak üzere  $(T_n)$  lineer pozitif operatörler dizisi tanımlanabilir öyle ki,  $\rho(x) = 1 + |x|^2$  için  $C_\rho(\mathbb{R}_+^m)$ den  $B_\rho(\mathbb{R}_+^m)$  ye dönüşümü için

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \|T_n(1; x) - 1\|_\rho = 0$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \|T_n(t_j; x) - x_j\|_\rho = 0, j = 1, 2, \dots, m$$

## BLENDİNG TİP LUPAŞ OPERATÖRLERİNİN GENELLEMELERİ

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \|T_n(|t|^2; x) - |x|^2\|_\rho = 0$$

şeklinde  $(m + 2)$  şartları sağlansın. Bu durumda  $C_\rho(\mathbb{R}^m)$  uzayında öyle bir  $f^*$  fonksiyonu bulunabilir ve  $n \rightarrow \infty$  için

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \|T_n(f^*; x) - f^*(x)\|_\rho \geq 1$$

olur.

### 3.6.2. Teorem (Hacısalihoglu ve Hacıyev, 1995)

Keyfi  $m \geq 1$  için öyle  $(T_n)$  lineer pozitif operatörler dizisi tanımlanabilir öyle ki,

$\rho(x) = 1 + |x|^2$  için  $C_\rho(\mathbb{R}_+^m)$  den  $B_\rho(\mathbb{R}_+^m)$  ye dönüşümü için

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \|T_n(1; x) - 1\|_\rho = 0$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \|T_n(t_j; x) - x_j\|_\rho = 0, j = 1, 2, \dots, m$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \|T_n(|t|^2; x) - |x|^2\|_\rho = 0$$

şeklinde  $(m + 2)$  şartları sağlansın. Bu durumda her  $f \in C_\rho^*(\mathbb{R}_+^m)$  olmak üzere,

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \|T_n(f; x) - f\|_\rho = 0$$

olur.

### 3.6.3. Teorem

$(G_{n,m}^\alpha)$  lineer pozitif operatörler dizisi  $\rho(x, y) = 1 + x^2 + y^2$  olmak üzere  $C_\rho(\mathbb{R}_+^2)$  den  $B_\rho(\mathbb{R}_+^2)$  ye dönüşümdür ve

$$i) \lim_{n, m \rightarrow \infty} \|G_{n,m}^\alpha(1; x, y) - 1\|_\rho = 0$$

$$ii) \lim_{n, m \rightarrow \infty} \|G_{n,m}^\alpha(t; x, y) - x\|_\rho = 0$$

$$iii) \lim_{n, m \rightarrow \infty} \|G_{n,m}^\alpha(s; x, y) - y\|_\rho = 0$$

$$iv) \lim_{n, m \rightarrow \infty} \|G_{n,m}^\alpha(t^2; x, y) - x^2\|_\rho = 0$$

$$v) \lim_{n, m \rightarrow \infty} \|G_{n,m}^\alpha(s^2; x, y) - y^2\|_\rho = 0$$

şartları sağlanır. Her bir  $f \in C_\rho^*(\mathbb{R}_+^2)$  için,

$$\lim_{n, m \rightarrow \infty} \|G_{n,m}^\alpha(f; x, y) - f\|_\rho = 0$$

dir.

*İspat*

$G_{n,m}^\alpha(1 + t^2 + s^2; x, y) \leq M(1 + x^2 + y^2)$  olduğundan  $(G_{n,m}^\alpha)$  lineer pozitif operatörler dizisi  $C_\rho(\mathbb{R}_+^2)$  den  $B_\rho(\mathbb{R}_+^2)$  ye dönüşümdür.

$n, m \rightarrow \infty$  için

$$G_{n,m}^\alpha(1; x, y) = 1 \text{ olduğundan } \|G_{n,m}^\alpha(1; x, y) - 1\|_\rho = 0 \text{ sağlanır.}$$

Eş. 3.3 den  $G_{n,m}^\alpha(t; x, y) = x + \frac{\alpha x}{n}$  olduğundan

## BLENDİNG TİP LUPAŞ OPERATÖRLERİNİN GENELLEMELERİ

$$\sup_{(x,y) \in \mathbb{R}_+^2} \frac{|G_{n,m}^\alpha(t;x,y) - x|}{1+x^2+y^2} \text{ için}$$

$$\lim_{n,m \rightarrow \infty} \|G_{n,m}^\alpha(t;x,y) - x\|_\rho = 0$$

dır.

Ayrıca,

Eş. 3.4 den  $G_{n,m}^\alpha(t^2;x,y) = x^2 + \frac{\alpha^2 x^2}{n^2} + \frac{\alpha x}{n^2} + \frac{2x}{n} + \frac{2\alpha x^2}{n}$  olduğundan

$$\lim_{n,m \rightarrow \infty} \|G_{n,m}^\alpha(t^2;x,y) - x^2\|_\rho = 0 \text{ eşitliği doğrulanır.}$$

iii) ve v) de Eş. 3.5 ve Eş. 3.6 dan sağlanır.

Yukarıdaki koşullar sağlandığından Teorem 3.3.2' den her bir  $f \in C_\rho^*(\mathbb{R}_+^2)$  için

$$\lim_{n,m \rightarrow \infty} \|G_{n,m}^\alpha(f;x,y) - f\|_\rho = 0$$

dir. Böylece ispat tamamlanır.

$f \in C_\rho^*(\mathbb{R}_+^2)$  için ağırlıklı süreklilik modülü

$$\omega_\rho(f; \delta_1, \delta_2) = \sup_{(x,y) \in \mathbb{R}_+^2} \sup_{|h_1| \leq \delta_1, |h_2| \leq \delta_2} \frac{|f(x+h_1, y+h_2) - f(x,y)|}{\rho(x,y)\rho(h_1, h_2)}$$

şeklinde tanımlanır (Atakut ve İspir, 2002).

### 3.6.4. Teorem

$f \in C_\rho^*(\mathbb{R}_+^2)$  ve yeterince büyük  $n, m$  için

$$\sup_{(x,y) \in \mathbb{R}_+^2} \frac{|G_{n,m}^\alpha(f;x,y) - f(x,y)|}{\rho(x,y)^3} \leq M \omega_\rho(f; \delta_1, \delta_2)$$

$\delta_n = \frac{1}{\sqrt{n}}$  ve  $\delta_m = \frac{1}{\sqrt{m}}$  olarak alınmıştır.  $M$  burada bir sabittir.

*İspat:*

$$|f(t,s) - f(x,y)| \leq 8(1+x^2+y^2)\omega_\rho(f; \delta_n, \delta_m)$$

$$\times \left(1 + \frac{|t-x|}{\delta_n}\right) \left(1 + \frac{|s-y|}{\delta_m}\right) (1+(t-x)^2)(1+(s-y)^2).$$

$$|G_{n,m}^\alpha(f;x,y) - f(x,y)| \leq 8(1+x^2+y^2)\omega_\rho(f; \delta_n, \delta_m)$$

$$\times \left[ \begin{aligned} &1 + G_{n,m}^\alpha((t-x)^2; x, y) + \frac{1}{\delta_n} \sqrt{G_{n,m}^\alpha((t-x)^2; x, y)} \\ &\times \frac{1}{\delta_n} \sqrt{G_{n,m}^\alpha((t-x)^2; x, y) G_{n,m}^\alpha((t-x)^4; x, y)} \end{aligned} \right]$$

$$\times \left[ \begin{aligned} &1 + G_{n,m}^\alpha((s-y)^2; x, y) + \frac{1}{\delta_m} \sqrt{G_{n,m}^\alpha((s-y)^2; x, y)} \\ &\times \frac{1}{\delta_m} \sqrt{G_{n,m}^\alpha((s-y)^2; x, y) G_{n,m}^\alpha((s-y)^4; x, y)} \end{aligned} \right]$$

$$G_{n,m}^\alpha((t-x)^2; x, y) = \frac{1}{n} M_1(x^2 + x)$$

ve

## BLENDİNG TİP LUPAŞ OPERATÖRLERİNİN GENELLEMELERİ

$$G_{n,m}^\alpha((t-x)^4; x, y) = \frac{1}{n} M_2(x^4 + x^3 + x^2 + x)$$

yazılabileceğinden ve  $\delta_1 = \delta_n = \frac{1}{\sqrt{n}}$ ,  $\delta_2 = \delta_m = \frac{1}{\sqrt{m}}$  alınırsa,

$$\begin{aligned} |G_{n,m}^\alpha(f; x, y) - f(x, y)| &\leq 8(1 + x^2 + y^2)\omega_\rho(f; \delta_n, \delta_m) \\ &\times \left[ 1 + \frac{1}{n} M_1(x^2 + x) + \frac{1}{\delta_n} \sqrt{M_1(x^2 + x)} \right] \\ &\times \left[ \frac{1}{\delta_n} \sqrt{M_1 M_2(x^2 + x)(x^4 + x^3 + x^2 + x)} \right] \\ &\times \left[ 1 + \frac{1}{m} M_3(y^2 + y) + \frac{1}{\delta_m} \sqrt{M_3(y^2 + y)} \right] \\ &\times \left[ \frac{1}{\delta_m} \sqrt{M_3 M_4(y^2 + y)(y^4 + y^3 + y^2 + y)} \right] \end{aligned}$$

Burada  $n \geq n_0$  olacak şekilde bir  $n_0 \in \mathbb{N}$  için

$$\sup_{(x,y) \in \mathbb{R}_+^2} \frac{|G_{n,m}^\alpha(f; x, y) - f(x, y)|}{(1 + x^2 + y^2)^3} \leq M\omega_\rho(f; \sqrt{1/n}, \sqrt{1/m})$$

elde edilir.

## 4. BLENDİNG TİP LUPAŞ OPERATÖRLERİNİN $Q$ -GENELLEMESİ

$q$  – analiz birçok konunun genelleşmesidir. Sayılar teorisi, ortogonal polinomlar, kombinatorik gibi matematiğin çoğu alanında kullanılmaktadır. Jackson,  $q$  – analizin en önemli isimlerinden biridir. XX. yy başlarında  $q$  – türev ve  $q$  – integral tanımlarıyla  $q$  – analizin ilerlemesine büyük ölçüde katkı sağlamıştır.

Klasik analizde bilinen çoğu tanım ve teoremin  $q$  – genelleşmeleri üzerine çalışılmaktadır (Gauchman 2004, Marinkovich ve ark. 2008).

$q$  – analizin temel ifadeleri, Kac ve Cheung’un (2002) Quantum Calculus adlı kitabında, detaylar ise Andrews ve Askey’in (1999) Special Functions adlı kitabında yer alır.

$q > 0$  olmak üzere, negatif olmayan  $r$  tamsayısı için,

$$[r]_q := \begin{cases} \frac{1 - q^r}{1 - q}, & q \neq 1 \\ r, & q = 1 \end{cases}$$

ifadesine  $r$ ’nin  $q$ - tamsayısı denir.

$q > 0$  için  $q$ - faktöriyel

$$[r]_q! := \begin{cases} [1][2] \dots [r], & r = 1, 2, \dots \\ 1, & r = 0 \end{cases}$$

şeklinde tanımlanır.

$q > 0$  ve  $n \geq r \geq 0$  için

$$\begin{bmatrix} n \\ r \end{bmatrix}_q := \frac{[n]_q!}{[n-r]_q! [r]_q!}$$

ifadesine  $q$ -binom katsayısı denir.

$0 \leq x < \infty$  ve  $\alpha \geq 0$  olmak üzere,

## BLENDİNG TİP LUPAŞ OPERATÖRLERİNİN GENELLEMELERİ

$$G_n^\alpha(f; x, q) = \sum_{r=0}^{\infty} U_{n,r}^\alpha(x, q) f\left(\frac{[r]_q}{[n]_q}\right) \quad (4.1)$$

dir.

Burada,

$$U_{n,r}^\alpha(x, q) = \frac{E_q(-\alpha x) V_{r,n}^\alpha(x, q) x^r}{2^{[n]_q x} [r]_q!}$$

$$E_q(x) = \sum_{n=0}^{\infty} q^{n(n-1)/2} \frac{x^n}{[n]_q!}$$

$$V_{r,n}^\alpha(x, q) = \sum_{s=0}^r [r]_s \frac{\alpha^{r-s} ([n]_q x)_s}{(2x)^s}$$

olarak verilmiştir.

### 4.1. Lemma

$\alpha \geq 0$  için,

$$\sum_{r=0}^{\infty} \frac{x^r}{[r]_q!} V_{r,n}^\alpha(x, q) = 2^{[n]_q x} e_q(\alpha x) \quad (4.2)$$

$$\sum_{r=0}^{\infty} \frac{x^{r+1}}{[r]_q! [n]_q} V_{r+1,n}^\alpha(x, q) \leq \left(\frac{\alpha x}{[n]_q} + x\right) 2^{[n]_q x} e_q(\alpha x) \quad (4.3)$$

$$\sum_{r=0}^{\infty} \frac{x^{r+1}}{[r]_q! [n]_q} V_{r+1,n}^\alpha(x, q) \geq \left(\frac{q^n \alpha x}{[n]_q} + x\right) 2^{[n]_q x} e_q(\alpha x) \quad (4.4)$$

$$\sum_{r=0}^{\infty} \frac{x^{r+2}}{[r]_q! [n]_q^2} V_{r+2,n}^\alpha(x, q) \leq \left(\frac{\alpha^2 x^2}{[n]_q^2} + \frac{[2]_q \alpha x^2}{[n]_q} + \frac{x}{[n]_q} + x^2\right) 2^{[n]_q x} e_q(\alpha x) \quad (4.5)$$

$$\sum_{r=0}^{\infty} \frac{x^{r+2}}{[r]_q! [n]_q^2} V_{r+2,n}^\alpha(x, q) \geq \left(\frac{q^{2n} \alpha^2 x^2}{[n]_q^2} + \frac{[2]_q q^n \alpha x^2}{[n]_q} + \frac{x}{[n]_q} + x^2\right) 2^{[n]_q x} e_q(\alpha x) \quad (4.6)$$

*İspat*

$2^{[n]_q x} = \sum_{r=0}^{\infty} \frac{([n]_q x)_r}{2^r [r]_q!}$  ve  $e_q(\alpha x) = \sum_{r=0}^{\infty} \frac{(\alpha x)^r}{[r]_q!}$  olmak üzere bu iki seriden

$$\begin{aligned} 2^{[n]_q x} e_q(\alpha x) &= \sum_{r=0}^{\infty} \sum_{s=0}^r \frac{([n]_q x)_s}{2^s [s]_q!} \frac{(\alpha x)^{r-s}}{[r-s]_q!} \\ &= \sum_{r=0}^{\infty} \frac{x^r}{[r]_q!} \sum_{s=0}^r [r]_s \frac{\alpha^{r-s} ([n]_q x)_s}{(2x)^s} \\ &= \sum_{r=0}^{\infty} \frac{x^r}{[r]_q!} V_{r,n}^\alpha(x, q) \end{aligned}$$

yazabiliriz.

Burada  $[r+1]_s = q^s [r]_s + [s-1]_r$  ve  $q \in (0,1)$  olduğundan

## BLENDİNG TİP LUPAŞ OPERATÖRLERİNİN GENELLEMELERİ

$$\begin{aligned}
 \sum_{r=0}^{\infty} \frac{x^{r+1}}{[r]_q! [n]_q} V_{r+1,n}^{\alpha}(x, q) &= \sum_{r=0}^{\infty} \frac{x^{r+1}}{[r]_q! [n]_q} \sum_{s=0}^{r+1} \begin{bmatrix} r+1 \\ s \end{bmatrix} \frac{\alpha^{r+1-s} ([n]_q x)_s}{(2x)^s} \\
 &= \frac{\alpha x}{[n]_q} \sum_{r=0}^{\infty} \frac{x^r}{[r]_q!} \sum_{s=0}^r q^s \begin{bmatrix} r \\ s \end{bmatrix} \frac{\alpha^{r-s} ([n]_q x)_s}{(2x)^s} \\
 &\quad + \sum_{r=0}^{\infty} \frac{x^{r+1}}{[r]_q! [n]_q} \sum_{s=1}^{r+1} \begin{bmatrix} r \\ s-1 \end{bmatrix} \frac{\alpha^{r+1-s} ([n]_q x)_s}{(2x)^s} \\
 &\leq \frac{\alpha x}{[n]_q} 2^{[n]_q x} e_q(\alpha x) \\
 &\quad + \sum_{r=0}^{\infty} \frac{x^{r+1}}{2[r]_q!} \sum_{s=0}^r \begin{bmatrix} r \\ s \end{bmatrix} \frac{\alpha^{r-s} ([n]_q x + 1)_s}{(2x)^s} \\
 &= \left( \frac{\alpha x}{[n]_q} + x \right) 2^{[n]_q x} e_q(\alpha x)
 \end{aligned}$$

yazabiliriz. Ayrıca,

$$\begin{aligned}
 \sum_{r=0}^{\infty} \frac{x^{r+1}}{[r]_q! [n]_q} V_{r+1,n}^{\alpha}(x, q) &= \sum_{r=0}^{\infty} \frac{x^{r+1}}{[r]_q! [n]_q} \sum_{s=0}^{r+1} \begin{bmatrix} r+1 \\ s \end{bmatrix} \frac{\alpha^{r+1-s} ([n]_q x)_s}{(2x)^s} \\
 &= \frac{\alpha x}{[n]_q} \sum_{r=0}^{\infty} \frac{x^r}{[r]_q!} \sum_{s=0}^r q^s \begin{bmatrix} r \\ s \end{bmatrix} \frac{\alpha^{r-s} ([n]_q x)_s}{(2x)^s} \\
 &\quad + \sum_{r=0}^{\infty} \frac{x^{r+1}}{[r]_q! [n]_q} \sum_{s=1}^{r+1} \begin{bmatrix} r \\ s-1 \end{bmatrix} \frac{\alpha^{r+1-s} ([n]_q x)_s}{(2x)^s} \\
 &\geq \frac{q^n \alpha x}{[n]_q} \sum_{r=0}^{\infty} \frac{x^r}{[r]_q!} \sum_{s=0}^r \begin{bmatrix} r \\ s \end{bmatrix} \frac{\alpha^{r-s} ([n]_q x)_s}{(2x)^s} \\
 &\quad + \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^{r+1}}{2[r]_q!} \sum_{s=0}^r \begin{bmatrix} r \\ s \end{bmatrix} \frac{\alpha^{r-s} ([n]_q x + 1)_s}{(2x)^s} \\
 &= \left( \frac{q^n \alpha x}{[n]_q} + x \right) 2^{[n]_q x} e_q(\alpha x).
 \end{aligned}$$

yazabiliriz. Benzer şekilde,

$$\begin{aligned}
 \sum_{r=0}^{\infty} \frac{x^{r+2}}{[r]_q! [n]_q^2} V_{r+2,n}^{\alpha}(x, q) &= \sum_{r=0}^{\infty} \frac{x^{r+2}}{[r]_q! [n]_q^2} \sum_{s=0}^{r+2} \begin{bmatrix} r+2 \\ s \end{bmatrix} \frac{\alpha^{r+2-s} ([n]_q x)_s}{(2x)^s} \\
 &= \sum_{r=0}^{\infty} \frac{x^{r+2}}{[r]_q! [n]_q^2} \sum_{s=0}^{r+1} q^s \begin{bmatrix} r+1 \\ s \end{bmatrix} \frac{\alpha^{r+2-s} ([n]_q x)_s}{(2x)^s} \\
 &\quad + \sum_{r=0}^{\infty} \frac{x^{r+2}}{[r]_q! [n]_q^2} \sum_{s=1}^{r+2} \begin{bmatrix} r+1 \\ s-1 \end{bmatrix} \frac{\alpha^{r+2-s} ([n]_q x)_s}{(2x)^s} \\
 &= \sum_{r=0}^{\infty} \frac{x^{r+2}}{[r]_q! [n]_q^2} \sum_{s=0}^r q^{2s} \begin{bmatrix} r \\ s \end{bmatrix} \frac{\alpha^{r+2-s} ([n]_q x)_s}{(2x)^s}
 \end{aligned}$$

## BLENDİNG TİP LUPAŞ OPERATÖRLERİNİN GENELLEMELERİ

$$\begin{aligned}
& + \sum_{r=0}^{\infty} \frac{x^{r+2}}{[r]_q! [n]_q^2} \sum_{s=1}^{r+1} q^s \begin{bmatrix} r \\ s-1 \end{bmatrix} \frac{\alpha^{r+2-s} ([n]_q x)_s}{(2x)^s} \\
& + \sum_{r=0}^{\infty} \frac{x^{r+2}}{[r]_q! [n]_q^2} \sum_{s=0}^{r+1} \begin{bmatrix} r+1 \\ s \end{bmatrix} \frac{\alpha^{r+1-s} ([n]_q x)_{s+1}}{(2x)^{s+1}} \\
& = \sum_{r=0}^{\infty} \frac{x^{r+2}}{[r]_q! [n]_q^2} \sum_{s=0}^r q^{2s} \begin{bmatrix} r \\ s \end{bmatrix} \frac{\alpha^{r+2-s} ([n]_q x)_s}{(2x)^s} \\
& \quad + \sum_{r=0}^{\infty} \frac{x^{r+2}}{[r]_q! [n]_q^2} \sum_{s=0}^r q^s (1+q) \begin{bmatrix} r \\ s \end{bmatrix} \frac{\alpha^{r+1-s} ([n]_q x)_{s+1}}{(2x)^{s+1}} \\
& + \sum_{r=0}^{\infty} \frac{x^{r+2}}{[r]_q! [n]_q^2} \sum_{s=0}^r \begin{bmatrix} r \\ s \end{bmatrix} \frac{\alpha^{r-s} ([n]_q x)_{s+2}}{(2x)^{s+2}} \\
& \leq \left( \frac{\alpha^2 x^2}{[n]_q^2} + \frac{2\alpha x^2}{[n]_q} \right) 2^{[n]_q x} e_q(\alpha x) \\
& + \sum_{r=0}^{\infty} \frac{x^r}{4[r]_q! [n]_q^2} \sum_{s=0}^r \begin{bmatrix} r \\ s \end{bmatrix} \frac{\alpha^{r-s} [n]_q x ([n]_q x + 1) ([n]_q x + 2)_s}{(2x)^s} \\
& = \left( \frac{\alpha^2 x^2}{[n]_q^2} + \frac{[2]_q \alpha x^2}{[n]_q} + \frac{x}{[n]_q} + x^2 \right) 2^{[n]_q x} e_q(\alpha x) \\
\sum_{r=0}^{\infty} \frac{x^{r+2}}{[r]_q! [n]_q^2} V_{r+2,n}^\alpha(x, q) & \geq \left( \frac{q^{2n} \alpha^2 x^2}{[n]_q^2} + \frac{[2]_q q^n \alpha^2 x^2}{[n]_q} + \frac{x}{[n]_q} + x^2 \right) 2^{[n]_q x} e_q(\alpha x)
\end{aligned}$$

elde ederiz.

### 4.2. Lemma

$0 \leq x \leq \infty$  ve  $n \in \mathbb{N}$  için

$$G_n^\alpha(1; x, q) = 1 \tag{4.7}$$

$$x \left( 1 + \frac{q^n \alpha}{[n]_q} \right) \leq G_n^\alpha(t; x, q) \leq x \left( 1 + \frac{\alpha}{[n]_q} \right), \tag{4.8}$$

$$G_n^\alpha(t^2; x, q) \leq qx^2 \left( 1 + \frac{[2]_q \alpha}{[n]_q} + \frac{\alpha^2}{[n]_q^2} \right) + x \left( \frac{[2]_q}{[n]_q} + \frac{\alpha}{[n]_q^2} \right) \tag{4.9}$$

$$G_n^\alpha(t^2; x, q) \geq qx^2 \left( 1 + \frac{q^n [2]_q \alpha}{[n]_q} + \frac{q^{2n} \alpha^2}{[n]_q^2} \right) + x \left( \frac{[2]_q}{[n]_q} + \frac{q^n \alpha}{[n]_q^2} \right). \tag{4.10}$$

*İspat*

$E_q$  ve  $e_q$  üstel fonksiyonları için  $E_q(-x)e_q(x) = 1$  sağlanır ve Eş. 4.2 den

$G_n^\alpha(1; x, q) = 1$  yazabiliriz. Daha sonra

$$G_n^\alpha(t; x, q) = \frac{E_q(-\alpha x)}{2^{[n]_q x}} \sum_{r=1}^{\infty} \frac{x^r}{[n]_q [r-1]_q!} V_{r,n}^\alpha(x, q)$$



## BLENDİNG TİP LUPAŞ OPERATÖRLERİNİN GENELLEMELERİ

$$= \frac{E_q(-\alpha x)}{2^{[n]_q x}} \sum_{r=0}^{\infty} \frac{x^{r+1}}{[n]_q [r]_q!} V_{r+1,n}^\alpha(x, q)$$

Eş. 4.3 ve Eş. 4.4 den

$$\frac{q^n \alpha x}{[n]_q} + x \leq G_n^\alpha(t; x, q) \leq \frac{\alpha x}{[n]_q} + x$$

elde ederiz.

Ayrıca,

$[r]_q = 1 + q[r - 1]$  olduğundan,

$$\begin{aligned} G_n^\alpha(t^2; x, q) &= \frac{E_q(-\alpha x)}{2^{[n]_q x}} \sum_{r=1}^{\infty} \frac{x^r [r]_q}{[n]_q^2 [r - 1]_q!} V_{r,n}^\alpha(x, q) \\ &= \frac{E_q(-\alpha x)}{2^{[n]_q x}} \sum_{r=1}^{\infty} \frac{x^r (1 + q[r - 1]_q)}{[n]_q^2 [r - 1]_q!} V_{r,n}^\alpha(x, q) \\ &= \frac{E_q(-\alpha x)}{2^{[n]_q x}} \sum_{r=0}^{\infty} \frac{x^{r+1}}{[n]_q^2 [r]_q!} V_{r+1,n}^\alpha(x, q) \\ &\quad + \frac{E_q(-\alpha x)}{2^{[n]_q x}} \sum_{r=0}^{\infty} \frac{qx^{r+2}}{[n]_q^2 [r]_q!} V_{r+2,n}^\alpha(x, q). \end{aligned}$$

(4.5) ve (4.6) i uygulayarak istenilen sonucu elde ederiz.

### 4.3. $G_n^\alpha(f; \dots, q)$ Operatörünün Yaklaşım Özellikleri

$0 < q < 1$  için

$$\lim_{n \rightarrow \infty} [n]_q = \frac{1}{1 - q}$$

dur. Bu yüzden  $0 < q_n < 1$  olan  $(q_n)_{n \geq 1}$  dizisi alalım ve  $\lim_{n \rightarrow \infty} q_n = 1$  şartı sağlansın.

Burada  $k \in \mathbb{N}$ ,  $n \geq k$  için

$$[n]_{q_n} = 1 + q_n + \dots + q_n^{n-1} \geq 1 + q_n + \dots + q_n^{k-1}$$

yazabiliriz.

$q_n > 0$  için  $([n]_{q_n}) = (1 + q_n + \dots + q_n^{n-1})$  artan bir dizidir.

$$\liminf_{n \rightarrow \infty} [n]_{q_n} \geq \lim_{n \rightarrow \infty} (1 + q_n + \dots + q_n^{k-1}) = k.$$

$k$  keyfi alındığında

$$\lim_{n \rightarrow \infty} [n]_{q_n} = \infty \text{ elde edilir.}$$

#### 4.3.1. Teorem

$G_n^\alpha(f; \dots, q_n)$  operatörleri için,  $0 < q_n < 1$  olmak üzere  $(q_n)_{n \geq 1}$  bir dizi olsun.

$K = [a, b] \subset \mathbb{R}$  kompakt bir alt küme ve  $f \in C_B[0, \infty)$  olmak üzere  $G_n^\alpha(f; \dots, q_n)$  operatörler dizisi  $x \in K$  için  $f$  fonksiyonuna düzgün yakınsar.

*İspat*

## BLENDİNG TİP LUPAŞ OPERATÖRLERİNİN GENELLEMELERİ

Eş. 4.7 den

$$\lim_{n \rightarrow \infty} G_n^\alpha(1; x, q_n) = 1$$

yazılır. Eş. 4.8 den

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{q_n^\alpha \alpha x}{[n]_{q_n}} + x \leq \lim_{n \rightarrow \infty} G_n^\alpha(t; x, q_n) \leq \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\alpha x}{[n]_{q_n}} + x$$

$0 < q_n < 1$  ve  $0 < q_n^n < 1$  olduğunda  $0 \leq \lim_{n \rightarrow \infty} q_n^n \leq 1$  dir.

$$\lim_{n \rightarrow \infty} G_n^\alpha(t; x, q_n) = x$$

Benzer şekilde

$$\lim_{n \rightarrow \infty} G_n^\alpha(t^2; x, q_n) = x^2$$

yazabiliriz.

Bohman-Korovkin teoreminden,  $n \in \mathbb{N}$  ve  $x \in K$  için  $G_n^\alpha(f; \cdot, q_n)$  operatörler dizisi  $f$  e düzgün yakınsar.

### 4.4. $G_n^\alpha(f, \cdot, q)$ Operatörleri İçin Ağırlıklı Uzayda Yaklaşım

#### 4.4.1. Tanım

Ağırlık fonksiyonu  $\rho$ ,  $\rho \geq 1$  ve  $\lim_{|x| \rightarrow \infty} \rho(x) = \infty$  koşulunu sağlayan,  $\mathbb{R}$  de sürekli bir fonksiyondur.

$$B_\rho(\mathbb{R}) = \{f: \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}: |f| \leq M_f \rho(x), M_f f \text{ ye bağlı sabittir}\},$$

$$\|f\|_\rho = \sup_{x \in \mathbb{R}} \frac{|f(x)|}{\rho(x)}, \quad f \in B_\rho(\mathbb{R})$$

$$C_\rho(\mathbb{R}) = \{f \in B_\rho(\mathbb{R}): f \in C(\mathbb{R})\}$$

#### 4.4.2. Teorem

$0 < q_n < 1$  olmak üzere  $(q_n)_{n \geq 1}$  bir dizi ve  $\lim_{n \rightarrow \infty} q_n = 1$  sağlansın. Eş. 4.1 den  $G_n^\alpha(f; \cdot, q_n)$  operatörlerinin yaklaşımlarını elde edelim.  $f \in C_{1+x^2}[0, \infty)$  için bir  $\lambda > 0$  vardır.

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \|G_n^\alpha(f; \cdot, q_n) - f\|_{1+x^2+\lambda} = 0.$$

*İspat*

Ağırlıklı Korovkin teoreminden  $G_n^\alpha(f; \cdot, q_n)$  operatörlerinin üç yaklaşımını Eş. 4.7 den

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \|G_n^\alpha(1; \cdot, q_n) - 1\|_{1+x^2} = \lim_{n \rightarrow \infty} \sup_{x \in [0, \infty)} \frac{|G_n^\alpha(1; x, q_n) - 1|}{1+x^2} = 0$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \|G_n^\alpha(t; \cdot, q_n) - x\|_{1+x^2} = \lim_{n \rightarrow \infty} \sup_{x \in [0, \infty)} \frac{|G_n^\alpha(t; x, q_n) - x|}{1+x^2}$$

Eş. 4.8 den

$$\frac{q_n^\alpha}{[n]_{q_n}} \sup_{x \in [0, \infty)} \frac{x}{1+x^2} \leq \sup_{x \in [0, \infty)} \frac{|G_n^\alpha(t; x, q_n) - x|}{1+x^2} \leq \frac{\alpha}{[n]_{q_n}} \sup_{x \in [0, \infty)} \frac{x}{1+x^2}$$

yazabiliriz. Burada

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \|G_n^\alpha(t; \cdot, q_n) - x\|_{1+x^2} = 0$$

## BLENDİNG TİP LUPAŞ OPERATÖRLERİNİN GENELLEMELERİ

$$\begin{aligned} \sup_{x \in [0, \infty)} \frac{|G_n^\alpha(t^2; x, q_n) - x^2|}{1 + x^2} &\leq \left( \frac{[2]_{q_n}}{[n]_{q_n}} + \frac{\alpha}{[n]_{q_n}^2} \right) \sup_{x \in [0, \infty)} \frac{x}{1 + x^2} \\ &+ \left( 1 - q_n + \frac{[2]_{q_n} \alpha}{[n]_{q_n}} + \frac{\alpha^2}{[n]_{q_n}^2} \right) \sup_{x \in [0, \infty)} \frac{x^2}{1 + x^2} \\ &\leq \frac{[2]_{q_n}}{[n]_{q_n}} + \frac{\alpha}{[n]_{q_n}^2} + 1 - q_n + \frac{[2]_{q_n} \alpha}{[n]_{q_n}} + \frac{\alpha^2}{[n]_{q_n}^2} \end{aligned}$$

$\lim_{n \rightarrow \infty} q_n = 1$  olduğundan  $\lim_{n \rightarrow \infty} \|G_n^\alpha(t^2, \dots, q_n) - x^2\|_{1+x^2}$  alınır. Böylece ispat tamamlanır.

### 4.4.3. Tanım

Şimdi  $G_n^\alpha(f; \dots, q_n)$  lineer pozitif operatörleri için ağırlıklı süreklilik modülünü verelim. Ağırlıklı uzayda  $\delta \rightarrow 0$  için ağırlıklı süreklilik modülü  $\Omega(f; \delta)$  ile tanımlanmaktadır (Atakut ve İspir, 2002).

$f \in C_{1+x^2}^*[0, \infty)$  olsun.  $f$  nin ağırlıklı süreklilik modülü

$$\Omega(f; \delta) = \lim_{|h| \leq \delta, x \geq 0} \frac{|f(x+h) - f(x)|}{(1+x^2)(1+h^2)},$$

ile gösterilmektedir.

$\Omega(f; \delta)$  aşağıdaki özelliklere sahiptir (İspir, 2001).

$f \in C_{1+x^2}^*[0, \infty)$  olsun;

i)  $\delta \geq 0$  için,  $\Omega(f; \delta)$   $\delta$  ya göre monoton artan bir fonksiyondur.

ii) Her  $f \in C_{1+x^2}^*[0, \infty)$  için,  $\lim_{\delta \rightarrow 0} \Omega(f; \delta) = 0$

iii) Her pozitif  $\lambda$  için  $\Omega(f; \lambda\delta) \leq 2(1+\lambda)(1+\delta^2)\Omega(f; \delta)$ .

iv) Her  $f \in C_{1+x^2}^*[0, \infty)$  ve  $x, t \in [0, \infty)$  için,

$$|f(t) - f(x)| \leq 2 \left( 1 + \frac{|t-x|}{\delta} \right) (1+\delta^2)\Omega(f; \delta)(1+x^2)(1+(t-x)^2).$$

$$\Omega(f; \delta) = \lim_{|h| \leq \delta, x \geq 0} \frac{|f(x+h) - f(x)|}{(1+x^2)(1+h^2)}, \delta > 0,$$

burada  $f \in C_{1+x^2}^*[0, \infty)$  dur.

$\alpha \geq 0$  için  $G_n^\alpha(t^3; x, q)$  ve  $G_n^\alpha(t^4; x, q)$  fonksiyon değerlerini elde edelim.

$$\begin{aligned} G_n^\alpha(t^3; x, q) &= \frac{E_q(-\alpha x)}{2^{[n]_q x}} \sum_{r=1}^{\infty} \frac{x^r [r]_q^2}{[n]_q^3 [r-1]_q!} V_{r,n}^\alpha(x, q) \\ &= \frac{E_q(-\alpha x)}{2^{[n]_q x}} \sum_{r=1}^{\infty} \frac{x^r (1+q[r-1]_q)^2}{[n]_q^3 [r-1]_q!} V_{r,n}^\alpha(x, q) \\ &= \frac{E_q(-\alpha x)}{2^{[n]_q x}} \sum_{r=1}^{\infty} \frac{x^r}{[n]_q^3 [r-1]_q!} V_{r,n}^\alpha(x, q) \\ &+ \frac{E_q(-\alpha x)}{2^{[n]_q x}} \sum_{r=2}^{\infty} \frac{x^r 2q}{[n]_q^3 [r-2]_q!} V_{r,n}^\alpha(x, q) \end{aligned}$$

## BLENDİNG TİP LUPAŞ OPERATÖRLERİNİN GENELLEMELERİ

$$\begin{aligned}
 & + \frac{E_q(-\alpha x)}{2^{[n]_q x}} \sum_{r=2}^{\infty} \frac{x^r q^2 (1 + q[k-2]_q)}{[n]_q^3 [r-2]_q!} V_{r,n}^\alpha(x, q) \\
 G_n^\alpha(t^4; x, q) & = \frac{E_q(-\alpha x)}{2^{[n]_q x}} \sum_{r=1}^{\infty} \frac{x^r [r]_q^3}{[n]_q^4 [r-1]_q!} V_{r,n}^\alpha(x, q) \\
 & = \frac{E_q(-\alpha x)}{2^{[n]_q x}} \sum_{r=0}^{\infty} \frac{x^{r+1}}{[n]_q^4 [r]_q!} V_{r+1,n}^\alpha(x, q) \\
 & + \frac{E_q(-\alpha x)}{2^{[n]_q x}} \sum_{r=0}^{\infty} \frac{x^{r+2} (3q + 3q^2 + q^3)}{[n]_q^4 [r]_q!} V_{r+2,n}^\alpha(x, q) \\
 & + \frac{E_q(-\alpha x)}{2^{[n]_q x}} \sum_{r=0}^{\infty} \frac{x^{r+3} (3q^3 + 2q^4 + q^5)}{[n]_q^4 [r]_q!} V_{r+3,n}^\alpha(x, q) \\
 & + \frac{E_q(-\alpha x)}{2^{[n]_q x}} \sum_{r=0}^{\infty} \frac{x^{r+4} q^6}{[n]_q^4 [r]_q!} V_{r+4,n}^\alpha(x, q)
 \end{aligned}$$

Aşağıdaki eşitsizliklerden yararlanacağız.

$$\begin{aligned}
 \sum_{r=0}^{\infty} \frac{x^{r+3}}{[n]_q^3 [r]_q!} V_{r+3,n}^\alpha(x, q) & = \sum_{r=0}^{\infty} \frac{x^{r+3}}{[r]_q! [n]_q^3} \sum_{s=0}^{r+3} \begin{bmatrix} r+3 \\ s \end{bmatrix} \frac{\alpha^{r+3-s} ([n]_q x)_s}{(2x)^s} \\
 & = \sum_{r=0}^{\infty} \frac{x^{r+3}}{[r]_q! [n]_q^3} \sum_{s=0}^{r+2} q^s \begin{bmatrix} r+2 \\ s \end{bmatrix} \frac{\alpha^{r+3-s} ([n]_q x)_s}{(2x)^s} \\
 & + \sum_{r=0}^{\infty} \frac{x^{r+3}}{[r]_q! [n]_q^3} \sum_{s=0}^{r+2} \begin{bmatrix} r+2 \\ s \end{bmatrix} \frac{\alpha^{r+2-s} ([n]_q x)_{s+1}}{(2x)^{s+1}} \\
 & = \sum_{r=0}^{\infty} \frac{x^{r+3}}{[r]_q! [n]_q^3} \sum_{s=0}^r q^{3s} \begin{bmatrix} r \\ s \end{bmatrix} \frac{\alpha^{r+3-s} ([n]_q x)_s}{(2x)^s} \\
 & + \sum_{r=0}^{\infty} \frac{x^{r+3}}{[r]_q! [n]_q^3} \sum_{s=0}^r q^{2s+2} [3]_q \begin{bmatrix} r \\ s \end{bmatrix} \frac{\alpha^{r+2-s} ([n]_q x)_{s+1}}{(2x)^{s+1}} \\
 & + \sum_{r=0}^{\infty} \frac{x^{r+3}}{[r]_q! [n]_q^3} \sum_{s=0}^r q^s [3]_q \begin{bmatrix} r \\ s \end{bmatrix} \frac{\alpha^{r+1-s} ([n]_q x)_{s+2}}{(2x)^{s+2}} \\
 & + \sum_{r=0}^{\infty} \frac{x^{r+3}}{[r]_q! [n]_q^3} \sum_{s=0}^r \begin{bmatrix} r \\ s \end{bmatrix} \frac{\alpha^{r-s} ([n]_q x)_{s+3}}{(2x)^{s+3}} \\
 & \leq \left\{ \alpha^3 x^3 + \frac{[3]_q \alpha^2 x^3}{[n]_q^2} + \frac{[3]_q \alpha x^3}{[n]_q} + \frac{[3]_q \alpha x^2}{[n]_q^2} + x^3 + \frac{3x^2}{[n]_q} + \frac{2x}{[n]_q^2} \right\} 2^{[n]_q x} e_q(\alpha x) \\
 \sum_{r=0}^{\infty} \frac{x^{r+3}}{[r]_q! [n]_q^3} V_{r+3,n}^\alpha(x, q) &
 \end{aligned}$$

## BLENDİNG TİP LUPAŞ OPERATÖRLERİNİN GENELLEMELERİ

$$\cong \left\{ \begin{array}{l} \frac{q^{3n}\alpha^3x^3}{[n]_q^3} + \frac{q^{2n}[3]_q\alpha^2x^3}{[n]_q^2} + \frac{q^n[3]_q\alpha x^3}{[n]_q} + \frac{q^n[3]_q\alpha x^2}{[n]_q^2} \\ + x^3 + \frac{3x^2}{[n]_q} + \frac{2x}{[n]_q^2} \end{array} \right\} 2^{[n]_q x} e_q(\alpha x)$$

benzer şekilde

$$\begin{aligned} \sum_{r=0}^{\infty} \frac{x^{r+4}}{[n]_q^4 [r]_q!} V_{r+4,n}^\alpha(x, q) &= \sum_{r=0}^{\infty} \frac{x^{r+4}}{[r]_q! [n]_q^4} \sum_{s=0}^r q^{4s} \begin{bmatrix} r \\ s \end{bmatrix} \frac{\alpha^{r+4-s} ([n]_q x)_s}{(2x)^s} \\ &+ \sum_{r=0}^{\infty} \frac{x^{r+4}}{[r]_q! [n]_q^4} \sum_{s=0}^r q^{3s} [4]_q \begin{bmatrix} r \\ s \end{bmatrix} \frac{\alpha^{r+3-s} ([n]_q x)_{s+1}}{(2x)^{s+1}} \\ &+ \sum_{r=0}^{\infty} \frac{x^{r+4}}{[r]_q! [n]_q^4} \sum_{s=0}^r q^{2s} [4]_q \begin{bmatrix} r \\ s \end{bmatrix} \frac{\alpha^{r+2-s} ([n]_q x)_{s+2}}{(2x)^{s+2}} \\ &+ \sum_{r=0}^{\infty} \frac{x^{r+4}}{[r]_q! [n]_q^4} \sum_{s=0}^r q^s [4]_q \begin{bmatrix} r \\ s \end{bmatrix} \frac{\alpha^{r+1-s} ([n]_q x)_{s+3}}{(2x)^{s+3}} \\ &\quad + \sum_{r=0}^{\infty} \frac{x^{r+4}}{[r]_q! [n]_q^4} \sum_{s=0}^r \begin{bmatrix} r \\ s \end{bmatrix} \frac{\alpha^{r-s} ([n]_q x)_{s+4}}{(2x)^{s+4}} \\ &\leq \frac{\alpha^4 x^4}{[n]_q^4} + \frac{[4]_q \alpha^3 x^4}{[n]_q^3} + \frac{[4]_q \alpha^2 x^4}{[n]_q^2} + \frac{[4]_q \alpha^2 x^3}{[n]_q^3} + \frac{[4]_q \alpha x^4}{[n]_q} \\ &+ \frac{3[4]_q \alpha x^3}{[n]_q^2} + \frac{2[4]_q x^2}{[n]_q^3} + x^4 + \frac{6x^3}{[n]_q} + \frac{11x^2}{[n]_q^2} + \frac{6x}{[n]_q^3} \end{aligned}$$

ve,

$$\begin{aligned} \sum_{r=0}^{\infty} \frac{x^{r+4}}{[r]_q! [n]_q^4} V_{r+4,n}^\alpha(x, q) &\geq \frac{q^{4n}\alpha^4 x^4}{[n]_q^4} + \frac{[4]_q q^{3n}\alpha^3 x^4}{[n]_q^3} + \frac{[4]_q q^{2n}\alpha^2 x^4}{[n]_q^2} + \frac{[4]_q q^{2n}\alpha^2 x^3}{[n]_q^3} \\ &+ \frac{[4]_q q^n \alpha x^4}{[n]_q} + \frac{3[4]_q q^n \alpha x^3}{[n]_q^2} + \frac{2[4]_q q^n x^2}{[n]_q^3} \\ &+ x^4 + \frac{6x^3}{[n]_q} + \frac{11x^2}{[n]_q^2} + \frac{6x}{[n]_q^3} \end{aligned}$$

elde edilir. Bu eşitsizliklerden yararlanarak,

$$\begin{aligned} G_n^\alpha(t^3; x, q) &= \frac{E_q(-\alpha x)}{2^{[n]_q x}} \sum_{r=0}^{\infty} \frac{x^{r+1}}{[n]_q^3 [r]_q!} V_{r+1,n}^\alpha(x, q) \\ &+ \frac{E_q(-\alpha x)}{2^{[n]_q x}} \sum_{r=0}^{\infty} \frac{(2q + q^2)x^{r+2}}{[n]_q^3 [r]_q!} V_{r+2,n}^\alpha(x, q) \\ &+ \frac{E_q(-\alpha x)}{2^{[n]_q x}} \sum_{r=0}^{\infty} \frac{q^3 x^{r+3}}{[n]_q^3 [r]_q!} V_{r+3,n}^\alpha(x, q) \\ G_n^\alpha(t^3; x, q) &\leq q^3 x^3 \left( 1 + \frac{[3]_q \alpha}{[n]_q} + \frac{[3]_q \alpha^2}{[n]_q^2} + \frac{\alpha^3}{[n]_q^3} \right) \end{aligned}$$

**BLENDİNG TİP LUPAŞ OPERATÖRLERİNİN GENELLEMELERİ**

$$\begin{aligned}
 &+x^2 \left( \frac{3q^3 + 2q + q^2}{[n]_q} + \frac{([2]_q(2q + q^2) + 3q^3)\alpha}{[n]_q^2} + \frac{(2q + q^2)\alpha^2}{[n]_q^3} \right) \\
 &+x \left( \frac{1 + 2q + q^2 + 2q^3}{[n]_q^2} + \frac{\alpha}{[n]_q^3} \right) \\
 G_n^\alpha(t^3; x, q) &\geq q^3 x^3 \left( 1 + \frac{q^n [3]_q \alpha}{[n]_q} + \frac{q^{2n} [3]_q \alpha^2}{[n]_q^2} + \frac{q^{3n} \alpha^3}{[n]_q^3} \right) \\
 &+x^2 \left( \frac{3q^3 + 2q + q^2}{[n]_q} + \frac{q^n ([2]_q(2q + q^2) + [3]_q q^3)\alpha}{[n]_q^2} + \frac{q^{2n} (2q + q^2)\alpha^2}{[n]_q^3} \right) \\
 &+x \left( \frac{1 + 2q + q^2 + 2q^3}{[n]_q^2} + \frac{q^n \alpha}{[n]_q^3} \right)
 \end{aligned}$$

ve

$$\begin{aligned}
 G_n^\alpha(t^4; x, q) &= \frac{E_q(-\alpha x)}{2^{[n]_q x}} \sum_{r=1}^{\infty} \frac{x^r [r]^3}{[n]_q^4 [r-1]_q!} V_{r,n}^\alpha(x, q) \\
 &= \frac{E_q(-\alpha x)}{2^{[n]_q x}} \sum_{r=0}^{\infty} \frac{x^{r+1}}{[n]_q^4 [r]_q!} V_{r+1,n}^\alpha(x, q) \\
 &+ \frac{E_q(-\alpha x)}{2^{[n]_q x}} \sum_{r=0}^{\infty} \frac{x^{r+2} (3q + 3q^2 + q^3)}{[n]_q^4 [r]_q!} V_{r+2,n}^\alpha(x, q) \\
 &+ \frac{E_q(-\alpha x)}{2^{[n]_q x}} \sum_{r=0}^{\infty} \frac{x^{r+3} (3q^3 + 2q^4 + q^5)}{[n]_q^4 [r]_q!} V_{r+3,n}^\alpha(x, q) \\
 &+ \frac{E_q(-\alpha x)}{2^{[n]_q x}} \sum_{r=0}^{\infty} \frac{x^{r+4} q^6}{[n]_q^4 [r]_q!} V_{r+4,n}^\alpha(x, q)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 G_n^\alpha(t^4; x, q) &\leq q^6 x^4 \left( 1 + \frac{[4]_q \alpha}{[n]_q} + \frac{[4]_q \alpha^2}{[n]_q^2} + \frac{[4]_q \alpha^3}{[n]_q^3} + \frac{\alpha^4}{[n]_q^4} \right) \\
 &+x^3 \left( \frac{6q^6 + 3q^3 + 2q^4 + q^5}{[n]_q} + \frac{q^6 3[4]_q \alpha}{[n]_q^2} \right. \\
 &\quad \left. + \frac{(q^6 [4]_q + [3]_q (3q^3 + 2q^4 + q^5)) \alpha^2}{[n]_q^3} \right. \\
 &\quad \left. + \frac{(3q^3 + 2q^4 + q^5) \alpha^3}{[n]_q^4} \right) \\
 &+x^2 \left( \frac{11q^6 + 3(3q^3 + 2q^4 + q^5) + (3q + 3q^2 + q^3)}{[n]_q^2} \right. \\
 &\quad \left. + \frac{(q^6 2[4]_q + [2]_q (3q + 3q^2 + q^3) + [3]_q (3q^3 + 2q^4 + q^5)) \alpha}{[n]_q^3} \right. \\
 &\quad \left. + \frac{(3q + 3q^2 + q^3) \alpha^2}{[n]_q^4} \right)
 \end{aligned}$$

## BLENDİNG TİP LUPAŞ OPERATÖRLERİNİN GENELLEMELERİ

$$\begin{aligned}
 & +x \left( \frac{6q^6 + 2(3q^3 + 2q^4 + q^5) + (3q + 3q^2 + q^3) + 1}{[n]_q^3} + \frac{\alpha}{[n]_q^4} \right) \\
 G_n^\alpha(t^4; x, q) & \geq q^6 x^4 \left( 1 + \frac{q^n [4]_q \alpha}{[n]_q} + \frac{q^{2n} [4]_q \alpha^2}{[n]_q^2} + \frac{q^{3n} [4]_q \alpha^3}{[n]_q^3} + \frac{q^{4n} \alpha^4}{[n]_q^4} \right) \\
 & + x^3 \left( \frac{\frac{6q^6 + 3q^3 + 2q^4 + q^5}{[n]_q} + \frac{q^{6+n} 3 [4]_q \alpha}{[n]_q^2}}{\frac{q^{2n} ([4]_q q^6 + [3]_q (3q^3 + 2q^4 + q^5)) \alpha^2}{[n]_q^3} + \frac{q^{3n} (3q^3 + 2q^4 + q^5) \alpha^3}{[n]_q^4}} \right) \\
 & + x^2 \left( \frac{\frac{11q^6 + 3(3q^3 + 2q^4 + q^5) + (3q + 3q^2 + q^3)}{[n]_q^2}}{\frac{q^n (q^6 2 [4]_q + [2]_q (3q + 3q^2 + q^3) + [3]_q (3q^3 + 2q^4 + q^5)) \alpha}{[n]_q^3} + \frac{q^{2n} (3q + 3q^2 + q^3) \alpha^2}{[n]_q^4}} \right) \\
 & + x \left( \frac{6q^6 + 2(3q^3 + 2q^4 + q^5) + (3q + 3q^2 + q^3) + 1}{[n]_q^3} + \frac{q^n \alpha}{[n]_q^4} \right).
 \end{aligned}$$

Bulunur.

### 4.4.4. Lemma

$n \in \mathbb{N}$  için Eş. 4.1 de verilen  $G_n^\alpha(f; \cdot, q)$  operatörleri için aşağıdaki eşitsizlik geçerlidir.

$$\begin{aligned}
 & G_n^\alpha((t-x)^4; x, q) \\
 & \leq \left\{ \begin{aligned} & (q^6 - 4q^3 + 6q - 4 + 1) + \frac{([6]_q q^6 - 4[3]_q q^3 + 6[2]_q q - 4)}{[n]_q} \alpha \\ & + \frac{([4]_q q^6 - 4[3]_q q^3 + 6q)}{[n]_q^2} \alpha^2 + \frac{[4]_q q^6 - 4}{[n]_q^3} \alpha^3 + \frac{q^6}{[n]_q^4} \alpha^4 \end{aligned} \right\} x^4 \\
 & + \left\{ \begin{aligned} & \frac{6q^6 + 3q^3 + 2q^4 + q^5 - 4(3q^3 + 2q + q^2) + 6[2]_q}{[n]_q} \\ & + \frac{3[4]_q q^6 - 4([2]_q (2q + q^2) + [3]_q q^3) + 6}{[n]_q^2} \alpha \\ & + \frac{([4]_q q^6 + [3]_q (3q^3 + 2q^4 + q^5)) - 4(2q + q^2)}{[n]_q^3} \alpha^2 + \frac{(3q^3 + 2q^4 + q^5) \alpha^3}{[n]_q^4} \end{aligned} \right\} x^3 \\
 & + \left\{ \begin{aligned} & \frac{11q^6 + 3(3q^3 + 2q^4 + q^5) + (3q + 3q^2 + q^3 - 4(1 + 2q + q^2 + 2q^3))}{[n]_q^2} \\ & + \frac{(2[4]_q q^6 + [2]_q (3q + 3q^2 + q^3) + [3]_q (3q^3 + 2q^4 + q^5)) - 4}{[n]_q^3} \alpha \\ & + \frac{(3q + 3q^2 + q^3)}{[n]_q^4} \alpha^2 \end{aligned} \right\} x^2
 \end{aligned}$$

## BLENDİNG TİP LUPAŞ OPERATÖRLERİNİN GENELLEMELERİ

$$+ \left\{ \frac{6q^6 + 2(3q^3 + 2q^4 + q^5) + (3q + 3q^2 + q^3) + 1}{[n]_q^3} + \frac{\alpha}{[n]_q^4} \right\} x$$

### 4.4.5. Teorem

$0 < q_n < 1$  ve  $n \in \mathbb{N}$  olmak üzere  $(q_n)_{n \geq 1}$  bir dizi ve  $\lim_{n \rightarrow \infty} q_n = 1$  sağlansın. Eş 4.1 den  $G_n^\alpha(f; \cdot, q_n)$  operatörler dizisi için,  $f \in C_{1+x^2}^*[0, \infty)$  için bir  $n_0 \in \mathbb{N}$  vardır ve

$$\sup_{x \in [0, \infty)} \frac{|G_n^\alpha(t; x, q_n) - x|}{(1+x^2)^3} \leq M \Omega \left( f; \frac{1}{\sqrt{[n]_{q_n}}} \right), \quad n \geq n_0 \text{ geçerlidir.}$$

*İspat*

$f \in C_{1+x^2}^*[0, \infty)$  olmak üzere

$$|f(t) - f(x)| \leq 2(1+x^2)(1+\delta^2)\Omega(f; \delta) \left( 1 + \frac{|t-x|}{\delta} \right) (1+(t-x)^2)$$

Burada Hölder eşitsizliğini  $G_n^\alpha(f; \cdot, q_n)$  lineer pozitif operatörüne uygularsak,

$$|G_n^\alpha(f; x, q_n) - f(x)| \leq 2(1+x^2)(1+\delta^2)\Omega(f; \delta) \times \left[ \frac{1 + G_n^\alpha((t-x)^2; x, q_n)}{\delta \sqrt{G_n^\alpha((t-x)^2; x, q_n)} \sqrt{G_n^\alpha((t-x)^2, (t-x)^4; x, q_n)}} \right]$$

$$G_n^\alpha((t-x)^2; x, q_n) \leq M_1(1+x^2) \frac{1}{[n]_{q_n}}$$

ve

$$G_n^\alpha((t-x)^4; x, q_n) \leq M_2(x^4 + x^3 + x^2 + x) \frac{1}{[n]_{q_n}}$$

eşitsizliklerde yazılırsa,

$$\delta = \delta_n = \frac{1}{\sqrt{[n]_{q_n}}} \text{ alındığında } \lim_{n \rightarrow \infty} q_n = 1, \quad \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{\sqrt{[n]_{q_n}}} = 0 \text{ olur.}$$

$$|G_n^\alpha(f; x, q_n) - f(x)| \leq 4(1+x^2)\Omega \left( f; \frac{1}{\sqrt{[n]_{q_n}}} \right) \times \left[ \frac{1 + \frac{1}{[n]_{q_n}} M_1(1+x^2)}{+\sqrt{M_1(1+x^2)} \sqrt{M_1 M_2(1+x^2)(x^4 + x^3 + x^2 + x)}} \right]$$

Burada  $n \geq n_0$  olacak şekilde bir  $n_0 \in \mathbb{N}$  vardır.

$$\sup_{x \in [0, \infty)} \frac{|G_n^\alpha(t; x, q_n) - x|}{(1+x^2)^3} \leq M \Omega \left( f; \frac{1}{\sqrt{[n]_{q_n}}} \right)$$

sağlanır.



## 5. KAYNAKÇA

Agratini, O. (1999). On a sequence of linear positive operators. *Facta Universitatis, Series: Mathematics and Informatics*, 14, 41-48.

Agratini, O. and Doğru, O. (2010). Weighted Statistical Approximation by Szasz Type Operators That Preserve Some Test Functions. *Taiwanese Journal of Mathematics*, 14(4) ,1283-1296.

Agrawal, P. , N. and İspir, N. (2016). Degree of approximation for bivariate Chlodowsky–Szász–Charlier type operators. *Results in Mathematics*, 69(3–4), 369–385.

Agrawal, P. N., Kumar, D. and Araci, S. (2017). Linking of Bernstein-Chlodowsky and Szász-Appell-Kantorovich type operators. *Journal of Nonlinear Science and Applications*, 10(6), 3288-3302.

Andrews, G. E., Askey, R. and Roy, R. (1999). *Special Functions*, Cambridge: Cambridge University Press.

Atakut, C. and İspir, N. (2002). Approximation by modified Szász–Mirakjan operators on weighted spaces. *Proceedings of the Indian Academy of Sciences - Mathematical Sciences*, 112(4), 571-578.

Aral, A. and Gupta, V. (2006). The derivative and application to Szász Mirakyan operators. *Calcolo*, 43(3), 151-170.

Bernstein, S. , N. (1912). Démonstration du théorème de Weierstrass fondée sur le calcul des probabilités. *Communications de la Société Mathématique de Kharkov 2 Series XIII* , 1.

Derriennic, M. , M. (1981). Sur l’approximation de fonctions intégrables sur  $[0,1]$  par des polynomes de Bernstein modifies. *Journal of Approximation Theory*, 31(4), 325-343.

Dalmanoğlu, Ö. and Doğru, O. (2010). Statistical Approximation Properties of Kantorovich type MKZ operators. *Creative Mathematics and Informatics*, 19, 15-24.

Doğru, O. and Duman, O. (2006). Statistical approximation of Meyer-König and Zeller operators based on the  $q$ -integers. *Publicationes Mathematicae-Debrecen*, 68, 199-214.

Durrmeyer, J., L. (1967). Une formule d’inversion de la transformée de Laplace: Applications a la theorie des moments. Postgraduate thesis, Applied Mathematics Faculty of Science, Paris.

Gauchman, H. (2004). Integral Inequalities in  $q$ -Calculus. *Computers and Mathematics with Applications*, 47, 281-300.

Goyal, M. and Kajla, A. (2017). Blending-type approximation by generalized Lupaş-type operators. *Boletín de la Sociedad Matemática Mexicana*, 25, 97-115.

Hacısalihöğlu, H. ve Hacıyev, A. (1995). Lineer pozitif operatör dizilerinin yakınsaklığı. *Ankara/Türkiye: Ankara Üniversitesi Yayınları*, 2-45.

İspir, N. (2001). On modified Baskakov operators on weighted spaces. *Turkish Journal of Mathematics*, 355-365.

Kajla, A. and Miclăuş, D. (2018). Blending Type Approximation by GBS Operators of Generalized Bernstein–Durrmeyer Type. *Results in Mathematics*, 73(1).

Kac, V. and Cheung, P. (2002). *Quantum Calculus (Universitext)*. Springer-Verlag.

Kantorovich, L., V. (1930). Sur certains developpements suivant les polynomes de la forme de S. Bernstein. I,II, *Comptes Rendus Mathematique Academie des Sciences, Paris*, 563-568, 595-600.

Korovkin, P., P. (1953). On convergence of linear positive operators in the space of continuous functions. *Doklady Akademii Nauk (Russian)*, 90, 961-964.

## BLENDİNG TİP LUPAŞ OPERATÖRLERİNİN GENELLEMELERİ

Lupaş, A. (1987). A analogue of the Bernstein operator. University of Cluj-Napoca, Seminar on Numerical and Statistical Calculus, 9.

Lupaş, A. (1995). The approximation by some positive linear operators. Proceedings of the International Dortmund Meeting on Approximation Theory, Akademie Verlag, Berlin. 201-229.

Marinkovich, S., Rajkovich, P. and Stankovich, M. (2008). The inequalities for some types of integrals. Computers and Mathematics with Applications, 56, 2490-2498.

Mihesan, V. (1999). Uniform approximation with positive linear operators generated by generalized Baskakov method. Automation Computers Applied Mathematics., 7(1), 34–37.

Oruç, H. and Tuncer N. (2002). On the convergence and iterates of Bernstein polynomials. Journal of Approximation Theory, 117, 301-313.

Ostrowska, S. (2003). Bernstein polynomials and their iterates. Journal of Approximation Theory, 123, 232-255.

Örkcü, M. and Doğru, O. (2012). Statistical approximation of a kind of Kantorovich type  $q$ -Szász–Mirakjan operators. Nonlinear Analysis: Theory, Methods & Applications (ISI), 75(5), 2874-2882.

Phillips, G., M. (1997). Bernstein polynomials based on the  $q$ -integers. Annals of Numerical Mathematics, 4, 511-518.

Phillips, G., M. (2000). A generalization of the Bernstein polynomials based on the integers. ANZIAM Journal, 42, 79-86

Szasz, O. (1950). Generalization of S. Bernstein's Polynomials to the infinite interval. Journal of Research of the National Bureau of Standards, 45, 239-245.

Volkov, V., I. (1957). On the convergence sequences of linear positive operators in the space of continuous functions of two variables. Doklady Akademii Nauk (Russian), 115, 17-19.

Weierstrass, K. (1885). Über die analytische Darstellbarkeit sogenannter willkürlicher Functionen einer reellen Veränderlichen. Sitzungsberichte der Königlich Preussischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, 633-639.

# AŞIRI ÖĞRENME MAKİNELERİNİN PERFORMANSININ DEĞERLENDİRİLMESİ VE MOORE-PENROSE MATRİSİNİN HESAPLANMASI

Özer Özdemir<sup>1\*</sup>, Aslı Kaya<sup>2</sup>

<sup>1,2</sup> Eskişehir Teknik Üniversitesi, Tepebaşı, Eskişehir

ozerozdemir@eskisehir.edu.tr

\* Sorumlu Yazar

## 1. GİRİŞ

Evrensel yaklaşımçı olarak, ileriye dönük sinir ağları, belirgin erdemleri nedeniyle birçok alanda yaygın olarak çalışılmış ve kullanılmıştır. İleriye dönük sinir ağları, doğrudan girdi numunelerinden karmaşık doğrusal olmayan eşleşmeleri yaklaşık olarak gösterebilmektedir. Öte yandan, klasik parametrik tekniklerin kullanımı zor olan çok sayıda doğal ve yapay olay için modeller sunabilmektedirler. Bununla birlikte, ileri besleme ağına tüm parametrelerinin ayarlanması gerektiğinden, ileriye dönük sinir ağlarının zaman alıcı olmasını sağlayan farklı katman parametreleri arasında bağımlılık vardır. En popüler ileriye dönük sinir ağlarından biri olan tek katmanlı ileriye dönük sinir ağları, öğrenme ve hataya dayanıklılık yeteneklerinin anlaşılabilmesi için hem teorik hem de pratik yönden yoğun şekilde incelenmiştir. Bununla birlikte, tek katmanlı ileriye dönük sinir ağlarının eğitimi için en popüler öğrenme algoritmaları nispeten yavaştır çünkü tek katmanlı ileriye dönük sinir ağlarının tüm parametrelerinin yinelemeli prosedürlerle ayarlanması gerekmektedir. Bu nedenle bu algoritmalar yerel minimumda kolayca takılabilmektedir.

Son zamanlarda, tek katmanlı ileriye dönük sinir ağlarının verimliliğini artırmak için aşırı (uç) öğrenme makinesi (AÖM) [1, 2] olarak adlandırılan yeni bir hızlı öğrenme sinir ağı algoritması geliştirilmiştir. Manuel olarak kontrol parametrelerinin (öğrenme hızı, öğrenme iterasyonları, vb.) ve / veya yerel minimal ayarında zorluklarla karşılaşabilecek sinir ağları için (geriye yayılım algoritmaları gibi) geleneksel öğrenme algoritmalarından farklı olarak, AÖM, yinelemeli ayar olmadan tam otomatik olarak uygulanmaktadır ve teoride, kullanıcılardan herhangi bir müdahale gerektirmemektedir. Ayrıca, AÖM'nin öğrenme hızı, diğer geleneksel yöntemlere kıyasla oldukça hızlıdır. AÖM algoritmasında, giriş ağırlıkları ve sapmaları da içeren gizli düğümlerin öğrenme parametreleri bağımsız olarak atanabilmektedir ve ağı çıkış ağırlıkları basit genelleştirilmiş ters işleme analitik olarak belirlenebilmektedir. Eğitim aşaması, zaman alan bir öğrenme süreci olmadan sabit bir doğrusal olmayan dönüşüm yoluyla verimli bir şekilde tamamlanabilmektedir. Ayrıca, AÖM algoritması iyi bir genelleme performansı sağlayabilmektedir. Ek olarak, standart AÖM'nin ilave veya radyal tabanlı aktivasyon fonksiyonu [3–4] ile evrensel yaklaşım kabiliyeti kanıtlanmıştır. Aşırı öğrenme makinelerinin sınıflandırma sınırı, gizli düğümlerin öğrenme parametreleri için rastgele atanan en uygun bir sınır olmayabilmektedir [5]. Bu nedenle, bazı örnekler, özellikle sınıflandırma sınırına yakın olanlar için AÖM tarafından yanlış sınıflandırılabilir. Ayrıca AÖM'nin birçok durumda geleneksel tuning tabanlı algoritmalarından daha fazla gizli nöron gerektirmektedir [6].

Bu çalışmada aşırı öğrenme makineleri algoritması detaylı olarak incelenerek günlük hayat problemlerinden biri olan sınıflandırma problemlerinde alternatif çözüm olarak kullanılabileceğini göstermek amaçlanmıştır. Aşırı öğrenme makinelerinin etkinliğini göstermek için geleneksel yöntemlerden olan geri yayımlı çok katmanlı yapay sinir ağı karşılaştırılmıştır. Buna ek olarak, aşırı öğrenme algoritmasının önemli adımı ve hesaplama zamanını etkileyen genelleştirilmiş ters matrisin hesaplanması adımı çeşitli tekniklerle denenmiştir. Çalışmanın geri kalanı şu şekilde

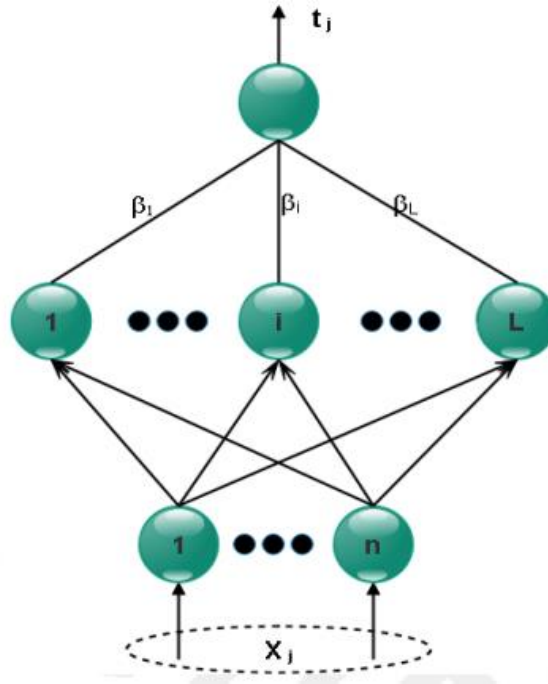
# AŞIRI ÖĞRENME MAKİNELERİNİN PERFORMANSININ DEĞERLENDİRİLMESİ VE MOORE-PENROSE MATRİSİNİN HESAPLANMASI

düzenlenmiştir. 2. bölümde AÖM ile Çok katmanlı algılayıcı ağ hakkında detaylı bilgiler sunulmuştur. 3. bölümde uygulama sonuçları verilmiştir. Son olarak tüm sonuçlar ayrıntılı olarak tartışılmıştır.

## 2. METODOLOJİ

### 2.1. Aşırı Öğrenme Makineleri

Tek katmanlı ileriye dönük sinir ağları için yeni bir eğitim algoritması olarak, aşırı öğrenme makineleri çok verimli ve etkilidir. Bu bölümde, AÖM detaylı olarak gözden geçirilecektir. Huang ve arkadaşları [7] tarafından önerilmiş olan AÖM'nin ana fikri, tek katmanlı ileriye dönük sinir ağlarına ait geleneksel yavaş gradyan tabanlı öğrenme algoritmalarının neden olduğu eksikliklerin üstesinden gelmeyi amaçlamasıdır. Aşırı öğrenme makinelerinin mimari yapısı, Şekil 1'de gösterilmektedir.



Şekil 2: AÖM mimari yapısı

Şekil 1 incelendiğinde, aşırı öğrenme makineleri mimarisi üç katman içerir: giriş katmanı, gizli katman ve çıktı katmanı. Burada gizli katman L gizli nöronları içerir ve L genel olarak N'den çok daha azdır.

N girdi boyutu, n girdi düğümleri ve L gizli düğümler için gizli katman çıkış işlevi şu şekilde yazılabilmektedir;

$$h(x) = [G(w_1, b_1, x_1), \dots, G(w_L, b_L, x_N)] \quad (1)$$

Tek katmanlı ileri yayımlı yapay sinir ağlarının çıkış fonksiyonu;

$$t_j = \sum_{i=1}^L \beta_i G(w_i x_j + b_i) \quad j = 1, \dots, N \quad (2)$$

$(x_j, t_j) \in R^n \times R^m$ ,  $j = 1, 2, \dots, N$  her biri n özellikli N eğitim örnekleri içeren bir veri seti düşünülürse, burada;

n = girdi öznelik sayısı (özellik),

m = çıkış sınıf sayısı (hedefler)

## AŞIRI ÖĞRENME MAKİNELERİNİN PERFORMANSININ DEĞERLENDİRİLMESİ VE MOORE-PENROSE MATRİSİNİN HESAPLANMASI

$G(x)$  = aktivasyon fonksiyonu ve  $y_j$  tahmini çıktı matematiksel olarak Denklem 3'teki gibi hesaplanmaktadır;

$$y_j = \hat{t}_j = \sum_{i=1}^L \beta_i G(w_i x_j + b_i) = t_j + \epsilon_j = h(x) \cdot \beta \quad j=1, \dots, N \quad (3)$$

Aşırı öğrenme makinesinin amacı  $t_j$  ile  $\hat{t}_j$  arasındaki bağımlı hatayı minimize etmeye dayanmaktadır. Matematiksel olarak ifade edilmek istenirse,  $\min \sum_{j=1}^L \|\hat{t}_j - t_j\|$ .

(3) denkleminde  $\beta_i$ :  $i$ . gizli düğüm ve çıkış düğümlerini birbirine bağlayan çıktı ağırlığı vektörüdür.  $w_i$ :  $i$ . gizli düğüm ile girdi düğümlerini veya gizli düğümün ortasını bağlayan rastgele seçilen giriş ağırlığı vektörüdür.  $b_i$  ise  $i$ . gizli düğümlerin rastgele seçilen sapması veya  $i$ . gizli düğümlerin eşik veya etki faktörüdür.  $x_j$  girdi özellikleri ve  $y_j$ : gerçek çıktıdır.

Matris formunda (2) denklemi  $H \cdot \beta = T \rightarrow \min_{\beta} \|H \cdot \beta - T\|$  eşittir. Burada  $\| \cdot \|$  Öklid uzaklığı anlamına gelmektedir. Öyleyse,  $\beta = H^+ T$  olmaktadır. Burada  $H^+ = (H^T H)^{-1} H^T$ ,  $H$  gizli katman çıkış matrisinin Moore-Penrose genelleştirilmiş sahte tersidir. [8]

Genel olarak, eğer gizli düğümler sayısı ( $L$ ), eğitim numunelerinin ( $N$ ) büyüklüğüne eşitse,  $H$  matrisi karedir, ters çevrilebilir ve çözüm sıfır hatayla elde edilebilir. Bununla birlikte,  $N \neq L$  için, Moore-Penrose kullanılarak tersine çevrilmiş genelleştirilmiş yalancı, çözümü keyfi bir şekilde küçük bir hatayla hesaplamak için benimsenmiştir. Ayrıca, Bartlett'in teorisine göre [9], ileriye yayılım ağları için en küçük eğitim hatasını elde etmek için, çıktı ağırlığının normunun mümkün olduğu kadar küçük olması gerekir. Bu nedenle, AÖM'ler sadece en küçük eğitim hatalarını elde etmekle kalmaz, aynı zamanda genelleme performansı da iyidir.

İstenen çıktı ağırlıkları ve hedefleri denklem 4 ile ifade edilmektedir.

$$\beta = H^+ T = (H^T H)^{-1} H^T T \quad \& \quad \hat{T} = H\beta = H(H^T H + \lambda I)^{-1} H^T T = HAT \cdot T \quad (4)$$

Burada,

$$H(w_1, \dots, w_L; b_1, \dots, b_L; x_1, \dots, x_N) = \begin{bmatrix} G(w_1, b_1, x_1) & \dots & G(w_L, b_L, x_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ G(w_1, b_1, x_N) & \dots & G(w_L, b_L, x_N) \end{bmatrix}_{N \times L} \quad (5)$$

Burada,

$$\beta = \begin{bmatrix} \beta_1^T \\ \vdots \\ \beta_L^T \end{bmatrix}_{L \times m} \quad \& \quad T = \begin{bmatrix} t_1^T \\ \vdots \\ t_N^T \end{bmatrix}_{N \times m} \quad (6)$$

$$T_{ij} = f(x) = \begin{cases} 1, & i = j \\ 0, & i \neq j \end{cases}$$

$T$  vektörünün  $i$ . sütunu,  $i$ . gizli düğümlerin  $x_1, x_2, \dots, x_N$  girişlerine göre çıkış hedefidir. Aşırı öğrenme makinelere teorisine göre, herhangi bir sürekli hedef fonksiyonunu yaklaşık olarak belirlemek için sınıflandırma için herhangi bir doğrusal olmayan parçalı sürekli aktivasyon fonksiyonu  $G(w, b, x)$  kullanılabilir. Bu fonksiyonların bazıları Tablo 1 'de verilmiştir.

# AŞIRI ÖĞRENME MAKİNELERİNİN PERFORMANSININ DEĞERLENDİRİLMESİ VE MOORE-PENROSE MATRİSİNİN HESAPLANMASI

**Tablo 2: AÖM' de kullanılan bazı aktivasyon fonksiyonları**

Aktivasyon Fonksiyonu	Denklemi
Sigmoid Fonksiyonu	$\alpha = \frac{1}{1 + \exp(-n)}$
Sinüs Fonksiyonu	$\alpha = \sin(n)$
Hiperbolik Tanjant Fonksiyon	$\alpha = \frac{1 - \exp(-n)}{1 + \exp(-n)}$
Kesin Sınırlayıcı Fonksiyonu	$\alpha = \begin{cases} 1, & n \geq 0 \\ 0, & dd \end{cases}$
Radyal Bazlı Fonksiyon	$\alpha = \exp(-n^2)$
Üçgensel Bazlı Fonksiyon	$\alpha = \begin{cases} 1 - abs(n), & -1 \leq n \leq 1 \\ 0, & dd \end{cases}$

Aşağıdaki adımlar, hem sınıflandırma hem de regresyon için tipik aşırı öğrenme makinesi yaklaşımını açıklamaktadır;

- Aktivasyon fonksiyonu  $G(x)$ ,  $L$  sayılı gizli düğüm sayısı,  $n$  sayıda özniteliği ve  $N$  boyutlu eğitim seti verilmiş olsun.  $\aleph = \{(x_i, t_i) | x_i \in R^n, t_i \in R^m, i = 1, \dots, N\}$
- Rasgele olarak girdi ağırlık vektörlerini ( $w_i$ ) ve gizli düğüm sapmalarını ( $b_i$ ) atayınız.
- (5) denklemini kullanarak gizli katman çıktı matrisini ( $H(w_1, \dots, w_L; b_1, \dots, b_L; x_1, \dots, x_N)$ ) hesaplayınız.
- Çıkış ağırlığını ( $\beta$ ) hesaplayınız. Değerlendirme perspektifine göre, örnekler eğitim ve test setlerine ayrılmıştır. Çıkış ağırlığının değerini ( $\beta$ ) elde etmek için önce eğitim seti kullanılır.
- Asgari norm en küçük kareler çözümünün bulunması, Moore - Penrose genelleştirilmiş matris tersinin hesaplanmasına eşdeğerdir.

## 2.2. AÖM için Moore- Penrose Ters Matrisi ve Ters Matrisler için Alakalı Yöntemler

Bu bölümde,  $H^\dagger$  matrisi, matris ayrıştırma teknikleri ile hesaplanması anlatılacaktır. Bu yöntemler arasında Tekil Değer Ayrışımı (SVD), tekil matrisin Cholesky faktörizasyonu ve QR faktörlemesi bulunabilmektedir. İlişkisel algoritmalar temelde Moore-Penrose ters matrisini [10,11,12 ve 13] hesaplamak için kullanılan birkaç yöntemde dayanmaktadır ve bu yöntemler aşırı öğrenme makinesine uygulanmaktadır. Bunlar, tekil matris ELM (Geninv-ELM), QR faktörizasyonu, Greville yöntemi.

### 2.2.1. Moore-Penrose Ters Matrisler

Moore, Moore-Penrose genelleştirilmiş ters matrisi olarak adlandırılan yansıtma matrisleriyle yeni bir matris tersini tanımlamıştır. Penrose, Moore-Penrose genelleştirilmiş ters matrisinin eşdeğer tanımını vermiştir [14].

Tanım 1:  $H \in R^{N \times L}$  için eğer  $G \in R^{L \times N}$  aşağıdaki dört denklemi sağlıyorsa,

$$HGH = H, \quad GHG = G, \quad (HG)^T = HG, \quad (GH)^T = GH \quad (7)$$

## AŞIRI ÖĞRENME MAKİNELERİNİN PERFORMANSININ DEĞERLENDİRİLMESİ VE MOORE-PENROSE MATRİSİNİN HESAPLANMASI

o zaman  $G$  matrisine  $H$  matrisinin genelleştirilmiş Moore- Penrose matrisi denir ve  $G = H^\dagger$  şeklinde gösterilmektedir.

**Teorem 1:** Bir  $G$  matrisi olsun. Öyle ki  $GT = H\beta = T$  lineer sisteminin minimum norm en küçük kareler çözümüdür. Öyleyse, Moore-Penrose olan  $G = H^\dagger$ 'nin matris  $H'$  nin tersine genelleştirilmiş olması gerekli ve yeterlidir [15,16].

### 2.2.2. Tekil Değer Ayrışımı

Tekil değer ayrışımı, ortonormal bir matris, köşegen bir matris ve ortonormal bir matris olmak üzerine üçlü bir çarpıma ayrıştıran bir algoritmadır.

**Teorem 2:**  $H \in R^{N \times L}$  ve  $H$  matrisinin rankı  $r$  olsun. Öyle ki  $H = U\Sigma V^T$  sağlayacak ortogonal  $U \in R^{N \times N}$  ve  $V \in R^{L \times L}$  vardır. Burada  $\Sigma = \begin{bmatrix} S & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}$  ve  $\sigma_1 \geq \sigma_2 \geq \dots \geq \sigma_r > 0$  olacak şekilde  $S = \text{diag}(\sigma_1, \dots, \sigma_r)$ .

$\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_r$  ile birlikte  $\sigma_{r+1} = 0, \dots, \sigma_L = 0$   $H$ 'ın tekil değerleri olarak isimlendirilir ve  $H^T H$  matrisinin öz değerlerinin pozitif kare köküdür.  $U$  sütunları  $H$ 'nin sol tekil vektörleri ( $H^T H$  matrisinin ortonormal öz vektörleri),  $V$  sütunları  $H$ 'nin sağ tekil vektörleri ( $H H^T$  matrisinin ortonormal öz vektörleri) olarak adlandırılır.

### 2.2.3. AÖM Tekil Matrisinin Cholesky Faktörizasyonu

Bu yöntem, bilinen bir ters düzen yasasına ve tekil matrisin Cholesky faktörizasyonuna dayanan hızlı bir yöntem sunmaktadır. Hesaplama süresi, özellikle en küçük kare sistemler için büyük ölçüde daha kısadır. Moore-Penrose ters matrisini hesaplama yöntemi Courrieu'nun çalışmasına dayanmaktadır [17].

**Tanım 2:** [18] Eğer  $A$  matrisi simetrik pozitif tanımlı ise o zaman  $A = LL^T$ 'dir. Burada  $L$ , alt üçgen matristir ve pozitif diyagonal girişlere sahiptir (ancak, genel olarak, bir birim diyagonal değildir).

Cholesky faktörizasyonunun algoritmaya dâhil edilmiş hali aşağıdaki adımlarda belirtilmektedir.

- Aktivasyon fonksiyonu  $G(x)$ ,  $L$  sayılı gizli düğüm sayısı,  $n$  sayıda özneteliği ve  $N$  boyutlu eğitim seti verilmiş olsun.  $\mathfrak{N} = \{(x_i, t_i) \mid x_i \in R^n, t_i \in R^m, i = 1, \dots, N\}$
- Rasgele olarak girdi ağırlık vektörlerini ( $w_i$ ) ve gizli düğüm sapmalarını ( $b_i$ ) atayınız.
- $H \in R^{N \times L}$  matrisinin genelleştirilmiş Moore- Penrose ters matrisini hesaplayınız.
  - $H^T H \in R^{L \times L}$ ,  $\text{rank}(H^T H) = r \leq L$ .
  - $H^T H$  tekil matrisinin Cholesky faktörizasyonunu kullanın.  $H^T H = S^T S$  koşulunu sağlayan  $S$  matrisini elde edin. Burada  $S \in R^{L \times L}$  üst üçgen matristir.
  - $S$  matrisinden sıfır olan satırları kaldırın, tekil olmayan  $R$  üst üçgen matrisini oluşturun. Burada  $R \in R^{r \times r}$ ,  $\text{rank}(R) = r$ .  $S^T S = R^T R$  sağlanır. Böylece  $H^T H = S^T S = R^T R$  dir.
  - $(H^T H)^\dagger = (R^T R)^\dagger = R^T (R R^T)^{-1} (R R^T)^{-1} R$  hesaplayınız. Burada  $R R^T \in R^{r \times r}$ .
- Çıkış ağırlığını ( $\beta$ ) hesaplayınız.  $\beta = (H^\dagger T) = (H^T H)^\dagger H^T T$ . Burada  $T = [t_1, \dots, t_N]^T \in R^{N \times m}$ .

### 2.2.4. Greville'nin Yöntemi

Greville'in yöntemi [19],  $A$  matrisinin Moore Penrose'un ters matrisini hesaplamak için kullanılan eski bir yöntemdir. İlk önce  $A$  matrisini aşağıdaki toplama formunda göstermek gerekmektedir.

## AŞIRI ÖĞRENME MAKİNELERİNİN PERFORMANSININ DEĞERLENDİRİLMESİ VE MOORE-PENROSE MATRİSİNİN HESAPLANMASI

$$A = \sum_{i=1}^n a_i e_i^T \quad (8)$$

Burada;  $a_i$ : A matrisinin i. sütunu,  $e_i$ : Birim matrisin m. düzenindeki bir i. sütunudur.

Daha fazla tanımlamak gerekirse,

$$A_i = \sum_{k=1}^i a_k e_k^T, \quad i = 1, \dots, n \quad (9)$$

$A_0 = 0_{m \times n}$  olduğu belirtilirse, o zaman  $A_i = A_{i-1} + a_i e_i^T$ ,  $i = 1, \dots, n$ .  $A_0^\dagger = 0_{n \times m}$  olduğu belirtilirse,  $A_i$ 'nin Moore-Penrose ters matrisini hesaplamak için (10) formülü kullanılabilir ve  $A_i^\dagger$  elde edilmektedir.

$$A_i^\dagger = \begin{cases} A_{i-1}^\dagger + (e_i - A_{i-1}^\dagger a_i) \left( (I - A_{i-1} A_{i-1}^\dagger) a_i \right)^\dagger & a_i \notin R(A_{i-1}) \\ A_{i-1}^\dagger + \frac{1}{\sigma_i} (e_i - A_{i-1}^\dagger a_i) (-A_{i-1}^\dagger a_i)^T A_{i-1}^\dagger & a_i \in R(A_{i-1}) \end{cases} \quad (10)$$

Burada  $\sigma_i = 1 + \|A_{i-1}^\dagger a_i\|_2^2$  şeklinde tanımlanmaktadır. Bir  $u := (I - A_{i-1} A_{i-1}^\dagger) a_i$  vektörü gözlemleyerek  $a_i \in R(A_{i-1})$  olup olmadığı yargılanabilmektedir.

Greville'nin yönteminden A'nın ters Moore-Penrose matrisi elde edilebilmektedir. Bunun için önce  $k_i$ ,  $f_i$  ve  $v_i$  vektörleri (11), (14) ve (15) denklemlerindeki gibi tanımlanmalıdır.

$$k_i = A_{i-1}^\dagger a_i \quad (11)$$

$$u_i = a_i - A_{i-1} k_i, \quad (12)$$

$$\sigma_i = 1 + \|k_i\|_2^2, \quad (13)$$

$$f_i = \begin{cases} \|u_i\|_2^2 & a_i \notin R(A_{i-1}) \\ \sigma_i & a_i \in R(A_{i-1}) \end{cases} \quad (14)$$

$$v_i = \begin{cases} u_i & a_i \notin R(A_{i-1}) \\ A_{i-1}^\dagger{}^T k_i & a_i \in R(A_{i-1}) \end{cases} \quad (15)$$

$A_i^\dagger$  matrisi genel matrisler için birleşik formda  $A_i^\dagger = A_{i-1}^\dagger \frac{1}{f_i} (e_i - k_i) v_i^T$  olacak şekilde yazmak mümkündür. Bu nedenle,

$$A^\dagger = \sum_{i=1}^n \frac{1}{f_i} (e_i - k_i) v_i^T \quad (16)$$

olacaktır.

$K = [k_1, \dots, k_n]$ ,  $V = [v_1, \dots, v_n]$ ,  $F = \text{Diag}\{f_1, \dots, f_n\}$  olduğu belirtilirse,  $A^\dagger$  matris faktörizasyonunu aşağıdaki gibi elde edilmektedir.

**Teorem 3:**  $A \in R^{m \times n}$ ,  $\text{rank}(A) \leq \min\{m, n\}$  olsun. Yukarıdaki notasyonları kullanarak, A'nın Moore-Penrose ters matrisi denklem (17)'deki faktörlendirmeye sahiptir.



## AŞIRI ÖĞRENME MAKİNELERİNİN PERFORMANSININ DEĞERLENDİRİLMESİ VE MOORE-PENROSE MATRİSİNİN HESAPLANMASI

$$A^\dagger = (I - K)F^{-1}V^T \quad (17)$$

Burada  $I$  n. sıradan birim matris,  $K$  katı bir üst üçgen matrisi,  $F$  ise köşegen elemanlarının tümü pozitif olan bir köşegen matristir.

Greville yönteminin algoritması şu şekildedir:

- $K = 0_{n \times n}$  olarak ayarlayın.
- $i = 1: n'$ e kadar döngü oluşturun.
- $u_i = a_i - A_{i-1}k_i$  hesaplayın.
- Eğer  $\|u\|$  küçükse  $f_i = \|u_i\|_2^2$  ve  $v_i = u_i$  olacaktır.
- Değilse  $f_i = \|k_i\|_2^2 + 1$  ve  $v_i = M_{i-1}^{\dagger T} k_i$  olacaktır.
- $j = i+1: n'$ e kadar tekrar döngü oluşturun.
- $k_j = k_j + \frac{a_j v_i^T}{f_i} (e_i - k_i)$  hesaplayın.
- $A^\dagger = (I - K)F^{-1}V^T$  hesaplayın. Öyle ki  $K = [k_1, \dots, k_n]$ ,  $V = [v_1, \dots, v_n]$ ,  $F = \text{Diag}\{f_1, \dots, f_n\}$ .

### 2.2.5. QR ve Ginv Fonksiyonu Faktörizasyonu

QRGinv, QR faktörizasyonu ve ginv fonksiyonuna dayanan geliştirilmiş terslerin hesaplanması için bir yöntem sağlar. Moore-Penrose ters matrisini hesaplama yöntemi Katsikis, Pappas ve Petralias'ın çalışmasına dayanmaktadır [20].

$H \in R^{N \times L}$  ve  $\text{rank}(H) = r > 0$  olan bir matris olsun.  $M, Q, R$  matrisleri vardır, öyle ki,  $M$  matrisi  $H$  matrisinin sütunlarına izin vererek elde edilir.  $M = HP$ . Burada  $P \in R^{L \times L}$  olan permütasyon matrisidir.  $Q \in R^{N \times N}$  olan ortogonal matris,  $R = \begin{bmatrix} R_{11} & R_{12} \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \in R^{N \times L}$ ,  $R_{11} \in R^{r \times r}$  olan tekil olmayan üst üçgen matristir ve  $M = QR$ . Buna QR ayrışımı denmektedir.

$$H^\dagger = PR^\dagger Q^T \in R^{L \times N} \quad (18)$$

Bu yöntemin algoritması aşağıdaki adımlarda anlatıldığı gibidir.

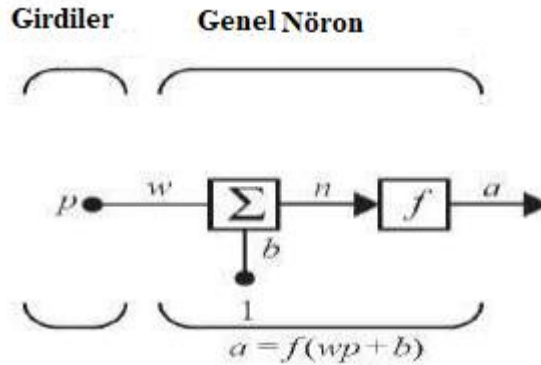
- Aktivasyon fonksiyonu  $G(x)$ ,  $L$  sayılı gizli düğüm sayısı,  $n$  sayıda özniteliği ve  $N$  boyutlu eğitim seti verilmiş olsun.  $\mathfrak{X} = \{(x_i, t_i) | x_i \in R^n, t_i \in R^m, i = 1, \dots, N\}$
- Rasgele olarak girdi ağırlık vektörlerini ( $w_i$ ) ve gizli düğüm sapmalarını ( $b_i$ ) atayınız.
- $H \in R^{N \times L}$  matrisinin geliştirilmiş Moore- Penrose ters matrisini hesaplayınız.
  - QR faktörizasyonunu kullanınız. Biliniyor ki  $HP = QR'$ 'dir. Burada,  $P \in R^{L \times L}$  permütasyon matrisi,  $Q \in R^{N \times N}$  olan ortogonal matris,  $R = \begin{bmatrix} R_{11} & R_{12} \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \triangleq \begin{bmatrix} R_1 \\ 0 \end{bmatrix} \in R^{N \times L}$ ,  $R_{11} \in R^{r \times r}$ ,  $R_1 \in R^{r \times L}$  olan tekil olmayan üst üçgen matristir.
  - Ginv fonksiyonu ile  $R_1^\dagger \in R^{r \times L}$  hesaplayınız.
  - $N - r$  adet 0 sütunu ekleyiniz ve  $R^\dagger = \begin{bmatrix} R_1^\dagger & 0 \end{bmatrix} \in R^{L \times N}$  elde ediniz.
  - $H^\dagger = PR^\dagger Q^T \in R^{L \times N}$  hesaplayınız.
- Çıkış ağırlığını ( $\beta$ ) hesaplayınız.  $\beta = (H^\dagger T) = (H^T H)^\dagger H^T T$ . Burada  $T = [t_1, \dots, t_N]^T \in R^{N \times m}$ .

### 2.3. Çok Katmanlı Algılayıcı Sinir Ağı

Çok katmanlı algılayıcı sinir ağı basit bileşenlerden oluşmaktadır. Başlangıçta, çoklu girişlere genişletilecek olan tek girişli bir nöron tanımlanır. Sonra, katmanları üretmek için bu nöronları bir araya getirilir [21]. Son olarak, katmanlar ağı oluşturmak için birlikte basamaklandırılır.

## AŞIRI ÖĞRENME MAKİNELERİNİN PERFORMANSININ DEĞERLENDİRİLMESİ VE MOORE-PENROSE MATRİSİNİN HESAPLANMASI

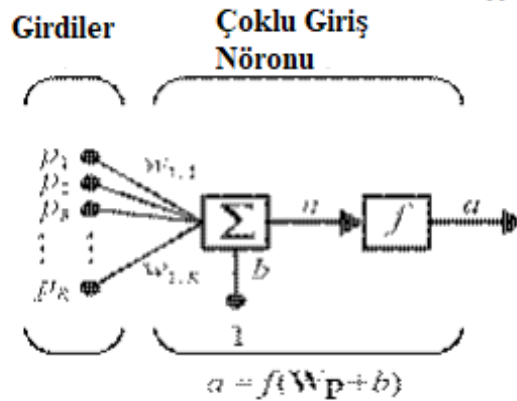
**Tek girişli nöron:** Tek girişli bir nöron, Şekil 2'de gösterilmektedir.



**Şekil 2: Tek girdili nöron yapısı**

Şekil 2 incelendiğinde skaler giriş  $p$ , skaler ağırlığı  $W$  ile çarpılarak gönderilmektedir. Diğer girdi 1, bir sapma  $b$  ile çarpılır ve ardından yaza geçmektedir. Genellikle net girdi olarak adlandırılan yaz çıkışı ( $n$ ) skaler nöron çıkışını üreten bir transfer fonksiyonuna ( $a$ ) gitmektedir. (transfer fonksiyonundan ziyade "aktivasyon fonksiyonu" kullanılmaktadır). Hem  $w$  hem de  $b$ , nöronun ayarlanabilir skaler parametreleridir. Tipik olarak, transfer fonksiyonu tasarımcı tarafından seçilmektedir ve daha sonra  $w$  ve  $b$  parametreleri bazı öğrenme kuralları tarafından ayarlanmaktadır, böylece nöron giriş/çıkış ilişkisi belirli bir hedefe ulaşmaktadır. Şekil 2'deki transfer fonksiyonu ( $n$ )'nin doğrusal veya doğrusal olmayan bir fonksiyonu olabilir. Nöronun çözmeye çalıştığı problemin spesifikasyonunu yerine getirmek için özel bir transfer fonksiyonu seçilmektedir.

**Çoklu giriş nöronu:** Tipik olarak, bir nöron birden fazla girişe sahiptir.  $R$  girişli bir nöron Şekil 3'te gösterilmiştir.



**Şekil 3: Çoklu giriş nöron yapısı**

$p_1, \dots, p_g$  girdilerin her biri  $W$  ağırlık matrisinin karşılık gelen  $W_{1,1}, W_{1,2}, \dots, W_{1,R}$  elementleri ile ağırlıklandırılır. Nöron,  $n$  net girişini oluşturmak için ağırlık girişleriyle toplanan bir önyargı sapma  $b$ 'ye sahiptir:

$$n = W_{1,1}p_1 + W_{1,2}p_2 + \dots + W_{1,R}p_R + b \quad (19)$$

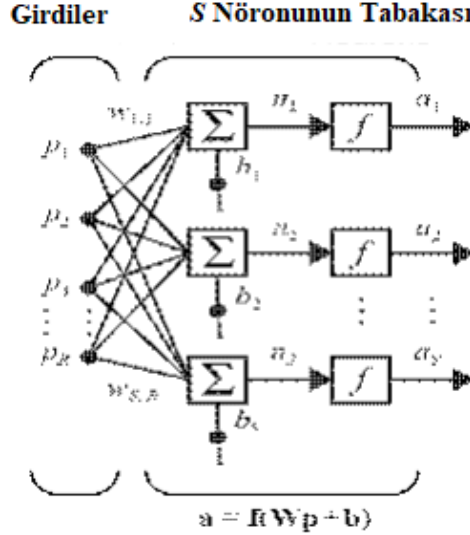
(19) denklemini (20) denkleminde olduğu gibi matris formatında yazılabilmektedir.

$$n = Wp + b \quad (20)$$

## AŞIRI ÖĞRENME MAKİNELERİNİN PERFORMANSININ DEĞERLENDİRİLMESİ VE MOORE-PENROSE MATRİSİNİN HESAPLANMASI

Genellikle bir nöron, birçok girdiyle bile yeterli olmamaktadır, paralel olarak çalışan, “Katman” dediğimiz şeye ihtiyaç duyulmaktadır.

**Bir nöron tabakası:** Şekil 4'te tek katmanlı bir S ağı gösterilmektedir.  $R$  girişlerinin her birinin nöronların her birine bağlı olduğu ve ağırlık matrisinin  $s$  satıra sahip olduğu unutulmamalıdır.



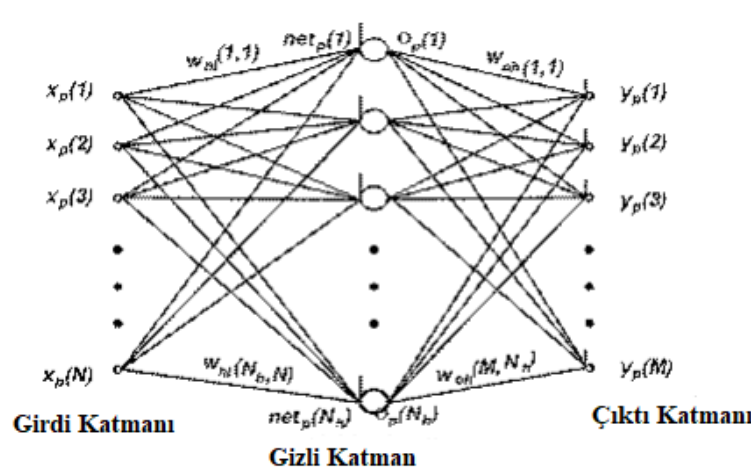
**Şekil 4: S nöronunun katmanı**

Katman,  $W$  ağırlık matrisini, toplamları,  $b$  sapma vektörünü, transfer fonksiyon kutularını ve  $a$  çıktı vektörünü içermektedir. Giriş vektörünün her bir elemanı, her bir nörona ağırlık matrisi  $W$  ile bağlanmaktadır. Her nöronda bir sapma, bir toplam, bir transfer fonksiyonu  $f$  ve bir çıkış ( $a_i$ ) vardır. Birlikte ele alındığında, çıkışlar  $a$  çıkış vektörünü oluşturur. Bir tabakaya giriş sayısının nöron sayısından farklı olması yaygındır ( $R \neq S$ ).

**Çoklu nöron katmanları:** Bu ağda her katman kendi ağırlık matrisine ( $W$ ), kendi sapma vektörüne ( $b$ ), bir net giriş vektörüne ve bir çıkış vektörüne ( $a$ ) sahiptir. Bu katmanları ayırt etmek için bazı ek gösterimler yapılmalıdır.

Çok katmanlı algılayıcı (ÇKA) sinir ağları, katmanlar halinde düzenlenmiş birimlerden oluşmaktadır [22]. Her katman, düğümlerden oluşmaktadır ve burada göz önüne alındığında tam olarak bağlı olan ağda, her bir düğüm sonraki katmanlardaki her düğüme bağlanmaktadır. Her ÇKA, bir giriş katmanından, bir veya daha fazla gizli katmandan ve bir çıkış katmanından oluşan en az üç katmanlı olan ağlardır. Giriş katmanı, girişleri sonraki katmanlara dağıtmaktadır. Giriş düğümleri astar etkinleştirme işlevlerine sahiptir ve eşikleri yoktur. Her gizli birim düğümü ve her bir çıkış düğümü, ağırlıklara ek olarak eşlik eden eşiklere sahiptir. Gizli birim düğümleri doğrusal olmayan aktivasyon fonksiyonlarına sahiptir ve çıkışlar doğrusal aktivasyon fonksiyonlarına sahip olmaktadır. Bu nedenle, bir sonraki katmanda anot içine beslenen her sinyal orijinal bir eşik eklenmiş bir ağırlıkla çarpılarak girilir ve daha sonra doğrusal veya doğrusal olmayan (gizli birimler) olabilen bir aktivasyon işlevinden geçirilir. Şekil 5'te tipik bir üç katmanlı ağ gösterilmektedir.

## ASIRI ÖĞRENME MAKİNELERİNİN PERFORMANSININ DEĞERLENDİRİLMESİ VE MOORE-PENROSE MATRİSİNİN HESAPLANMASI



Şekil 5: Tipik 3 katmanlı ÇKA ağ mimarisi

Eğitim verileri, P'nin model numarasını temsil ettiği bir  $N_p$  kümesinde  $(x_p, t_p)$  eğitim modelinden oluşur. Şekil 5'te  $x_p$ 'ler p. eğitim desenin N boyutlu girdi vektörüne karşılık gelirken,  $y_p$ , p. model için eğitilmiş ağdan M boyutlu çıktı vektörüne karşılık gelmektedir. Gösterim ve analiz kolaylığı için, gizli birimler ve çıktı birimlerindeki eşik,  $x_p(N + 1)$  ile gösterilen artırılmış bir vektör bileşenine bir değeri atanarak ele alınmaktadır. Çıkış ve giriş birimleri doğrusal aktivasyonlara sahiptir. J. gizli birimine gelen  $net_p(j)$  denklem (21)'deki ifade edilmektedir [22].

$$net_p(j) = \sum_{k=1}^{N+1} W_{hi}(j, k) X_p(k) \quad 1 \leq j \leq N_h \quad (21)$$

p. eğitim deseni için çıkış aktivasyonu ile,  $O_p(j)$ , denklem (22)'deki gibi ifade edilmektedir.

$$O_p(j) = f(net_p(j)) \quad (22)$$

Doğrusal olmayan aktivasyon tipik olarak sigmoid fonksiyon olarak seçilmektedir. (21) ve (22) 'de N giriş birimleri k indeksi ile temsil edilmektedir ve  $W_{hi}(j, k)$ , k. giriş birimini j. gizli üniteye bağlayan ağırlığı belirtmektedir. ÇKA'nın genel performansı, hata kareler ortalaması (MSE) veya hata kareler ortalamasının karekökü (RMSE) ile ölçülmektedir. Hata kareler ortalaması Denklem (23)'deki gibi hesaplanır.

$$E = \frac{1}{N} \sum_{p=1}^{N_p} E_p = \frac{1}{N} \sum_{p=1}^{N_p} \sum_{i=1}^M [t_p(i) - y_p(i)]^2 \quad (23)$$

Denklem (23)'te  $E_p$ , p. desendeki hataya karşılık gelir ve  $t_p$ , p. desen için istenen çıktıdır.

Geri yayımlı öğrenme algoritması (BP), denetimli öğrenme görevlerini gerçekleştirmek için en popüler öğrenme kuralıdır. BP algoritması, LMS algoritması olarak adlandırılan delta kuralının bir genellemesidir. Bu nedenle, genelleştirilmiş delta kuralı olarak da adlandırılmaktadır. İstenen ve gerçek ağ çıkışları arasındaki MSE'ye eşdeğer bir maliyet fonksiyonunu en aza indirmek için bir gradyan arama tekniği kullanılmaktadır. BP algoritması nedeniyle, ÇKA birçok katmana genişletilebilir.

BP algoritması, istenen sinyal ile ağ üzerinden ağ çıkışı arasındaki hatayı geriye doğru yaymaktadır. Bir giriş deseni sağladıktan sonra, ağın çıkışı belirli bir hedef kalıpla karşılaştırılmaktadır ve her bir çıkış biriminin hatası hesaplanmaktadır. Bu hata sinyali geriye doğru yayılmaktadır ve

# AŞIRI ÖĞRENME MAKİNELERİNİN PERFORMANSININ DEĞERLENDİRİLMESİ VE MOORE-PENROSE MATRİSİNİN HESAPLANMASI

böylece bir kapalı döngü kontrol sistemi kurulmaktadır. Ağırlıklar gradyan iniş tabanlı bir algoritma ile ayarlanabilmektedir.

Geri yayımlı çok katmanlı algılayıcı yapay sinir ağının algoritması şu şekilde ifade edilmektedir.

Tüm üniteler aynı etkinleştirme işlevine  $\phi(\cdot)$  sahiptir ve tüm sapmalar ağırlık matrislerine emilir.

- $W^{(1)}$  ve  $W^{(2)}$  matrisleri başlatılır.
- $E = \frac{1}{N} \sum_{p \in S} E_p = \frac{1}{2N} \sum_{p \in S} \|\hat{y}_p - y_p\|^2$  formülü kullanılarak hata hesaplanır.
- Her bir adımda
  - $E = \frac{1}{N} \sum_{p \in S} E_p = \frac{1}{2N} \sum_{p \in S} \|\hat{y}_p - y_p\|^2$  hesapla.
  - Her bir  $x_p$  için  $p = 1, 2, \dots, N$ :
    - İleri geçiş
    - Denklem 21'i kullanarak gelen  $net_p(j)$  ve denklem 22'yi kullanarak  $O_p(j)$ 'yi hesaplayınız.
    - $e_p = \hat{y}_p - y_p$  kullanarak  $e_p$  hesaplayınız.
    - Geriye yayılım, tüm nöronlar için
    - Hata değerlerini hesaplayınız.
    - Ağırlıkları güncelleyiniz.
- Algoritmayı bitiriniz.

## 3. DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu bölümde "Avila" veri seti için beş yöntemin performans karşılaştırması yapılmaktadır. Veri seti makine öğrenme havuzundan alınmıştır [23].

### 3.1. Veri Seti

Avila veri seti, 12. yüzyıl boyunca İtalya ve İspanya arasında üretilen tüm İncil'in Latince bir kopyası olan "Avila İncil" in 800 görüntüsünden elde edilmiştir. Yazının paleografik analizi, 12 kopyacının varlığını bireyselleştirmiştir. Her kopya yazarı tarafından yazılmış sayfalar eşit değildir. Her model 10 özellik içermektedir ve ardışık 4 sıra grubuna karşılık gelmektedir.

Tahmin görevi, her bir kalıbı 12 kopya yazarı ile birleştirmekten ibarettir (A, B, C, D, E, F, G, H, I, W, X, Y).

Veriler, Z-normalizasyon yöntemi kullanılarak normleştirilmiştir ve iki veri setine bölünmüştür: 10430 örnek içeren bir eğitim seti ve 10437 örnek içeren bir test seti.

Sınıf dağılımı (eğitim seti)

A:	4286
B:	5
C:	103
D:	352
E:	352
F:	1961
G:	446
H:	519
I:	831
W:	44
X:	522
Y:	266

# AŞIRI ÖĞRENME MAKİNELERİNİN PERFORMANSININ DEĞERLENDİRİLMESİ VE MOORE-PENROSE MATRİSİNİN HESAPLANMASI

## Veri Setinin Öznitelikleri

ID Adı	
F1	Intercolumnar mesafe
F2	Üst marjı
F3	Alt marjı
F4	Sömürüsü
F5	Satır numarası
F6	Modüler oran
F8	ağırlık
F9	tepe numarası
F10	modüler oran / ara boşluk

## 3.2. Uygulama Sonuçları

Aşırı öğrenme makineleri ve çok katmanlı algılayıcı ağı yöntemleri için, gizli düğümlerin sayısı, grid arama tekniği ile deneme ve hata yöntemiyle aranmıştır. Yöntemler için sigmoid aktivasyon fonksiyonu kullanılmıştır. İterasyon sayısı 100 alınmıştır. AÖM yönteminin belirli düğüm sayılarında almış olduğu maksimum, minimum ve ortalama süreleri ile RMSE değerleri Tablo 2 ve Tablo 3'te gösterilmiştir.

**Tablo 2: Eğitim veri seti için AÖM sonuçları**

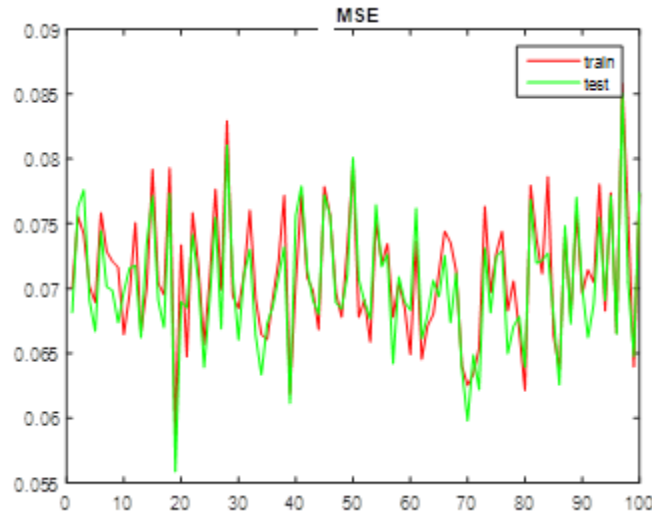
Gizli Düğüm Sayısı	Süre			RMSE
	min	mak	ort	
10	0.2344	0	<b>0.0533</b>	<b>0.0710</b>
20	0.1563	0.0625	0.1069	0.0996
30	0.3438	0.0781	0.1556	0.1200
40	0.2969	0.1406	0.2134	0.1364
50	0.8594	0.2031	0.2847	0.1499
100	1.0000	0.6094	0.7081	0.2120

**Tablo 3: Test veri seti için AÖM sonuçları**

Gizli Düğüm Sayısı	Süre			RMSE
	min	mak	ort	
10	0.0938	0.0469	<b>0.0678</b>	<b>0.0703</b>
20	0.1563	0.0781	0.1084	0.0946
30	0.1875	0.0781	0.1202	0.1096
40	0.2188	0.625	0.1355	0.1218
50	0.3281	0.1094	0.1617	0.1321
100	0.3906	0.2188	0.2681	0.1781

Tablo 2 ve Tablo 3 incelendiğinde gizli düğüm sayısı 10 iken en küçük RMSE değerinin elde edildiği gözlenmiştir. Gizli düğüm sayısı 10 olduğunda her iterasyonda hesaplanan RMSE değeri Şekil 6'da gösterilmiştir.

## AŞIRI ÖĞRENME MAKİNELERİNİN PERFORMANSININ DEĞERLENDİRİLMESİ VE MOORE-PENROSE MATRİSİNİN HESAPLANMASI



**Şekil 6: 100 iterasyonda eğitim ve test verileri için hesaplanan RMSE değerleri**

Avila veri seti için aşırı öğrenme makineleri yönteminde geliştirilmiş ters matrisin hesaplanmasında yukarıda bahsedilmiş olan yöntemlerin performansları Tablo 4’te karşılaştırılmıştır.

**Tablo 4: Dört yöntemin ortalama test süresinin karşılaştırılması**

Yöntemler	Süre			RMSE
	Min	Mak	Ortalama	
Geninv-ELM	0.1250	0.0156	0.0684	0.0711
QRGinv-ELM	0.1875	0.0469	0.0953	0.0947
Greville	0.1094	0.0313	<b>0.0667</b>	<b>0.0700</b>
ELM-SVD	0.0938	0.0469	0.0678	0.0703

Tablo 4 incelendiğinde Greville yönteminin daha kısa sürede ve en küçük hata ile eğitimi tamamladığı görülmüştür. Son olarak aşırı öğrenme makineleri yönteminin genel başarısını değerlendirmek için geleneksel yöntemlerden olan çok katmanlı algılayıcı ağı ile performansı karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 5’te gösterilmiştir.

**Tablo 5: AÖM ile ÇKA ağlarının başarı değerlerinin karşılaştırılması**

Yöntem	Test başarısı
AÖM	%77.9
ÇKA –BP	%74.2

Tablo 5 incelendiğinde aşırı öğrenme makineler yönteminin sınıflandırma problemlerinde geleneksel teknik olan çok katmanlı algılayıcı kadar etkin sonuçlar verdiği görülmüştür.

# AŞIRI ÖĞRENME MAKİNELERİNİN PERFORMANSININ DEĞERLENDİRİLMESİ VE MOORE-PENROSE MATRİSİNİN HESAPLANMASI

## 4. SONUÇLAR

Bu çalışma aşırı öğrenme makineleri ile sınıflandırma problemlerine, AÖM için Moore-Penrose ters matrislerinin etkin bir şekilde hesaplanmasına odaklanmıştır. Aşırı öğrenme makineleri yönteminin etkinliğini değerlendirmek için geleneksel yapay sinir ağları yöntemlerinden çok katmanlı algılayıcı yapay sinir ağı ile çalışılmıştır. Bununla birlikte, Moore-Penrose ters matrisinin hesaplanması için farklı matris yöntemleri ele alınmıştır. Ampirik çalışmalar sonucunda aşırı öğrenme makinelerinin sınıflandırma problemlerinde geleneksel yöntemler kadar başarılı sınıflandırma yaptığı gözlemlenmiştir. Ek olarak geleneksel yöntemlerden daha kısa sürede eğitimi tamamlandığı bulunmuştur.

Moore- Penrose matrisinin hesaplanmasında kullanılan diğer yöntemlerin performansları aynı koşullar altında kıyaslandığında en eski matris ayrıştırma yöntemi olan Greville'nin yönteminin diğer yöntemlere nazaran daha kısa sürede daha az hata ile sınıflandırma yaptığı gözlemlense de diğer yöntemlerinde Greville'nin yöntemine yakın sonuçlar ürettiği görülmüştür. Bu durum Greville'nin yöntemini birçok sorun alanında uygulama çalışma süresini büyük ölçüde hızlandırabilecek karşılaştırılabilir genelleme performansına erişebileceğini, bu nedenle bu yöntemin yaygın olarak kullanılacağını göstermektedir.

## 5. KAYNAKÇA

[1] Knerr, S., Personnaz, L. and Dreyfus, G., (1992). "Handwritten Digit Recognition by Neural Networks with Single-Layer Training." IEEE Transactions on Neural Networks 3(6):962–968.

[2] Lippmann, R. P., (1989). "Review of Neural Networks for Speech Recognition." Neural Computation 1(1):1–38.

[3] Hunt, K. J., Sbarbaro, D., Żbikowski, R. and Gawthrop, P. J., (1992). "Neural Networks for Control Systems—a Survey." Automatica 28(6):1083–1112.

[4] Fierro, R. and Lewis, F. L., (1999). "Multilayer Feedforward Networks Are Universal Approximators." IEEE Trans. Syst., Man, Cybern 29(6):649–654.

[5] Levine, D. S., (2013). Neural Networks for Knowledge Representation and Inference. Psychology Press.

[6] Nelles, O., (2013). Nonlinear System Identification: From Classical Approaches to Neural Networks and Fuzzy Models. Springer Science & Business Media.

[7] Huang, G.B., Zhu, Q.Y. and Siew, C.K., (2006). "Extreme Learning Machine: Theory and Applications." Neurocomputing 70(1–3):489–501.

[8] Petersen, K. B. and Pedersen, M. S., (2007). "The Matrix Cookbook." Citeseer 16(4):1–66.

[9] Bartlett, P. L., (1998). "The Sample Complexity of Pattern Classification with Neural Networks: The Size of the Weights is More Important than the Size of the Network." IEEE Transactions on Information Theory 44(2):525–536.

[10] V.N. Katsikis and D. Pappas, Fast computing of the moore-penrose inverse matrix, Electronic Journal of Linear Algebra 17 (2008), 637–650.

[11] P. Courrieu, Fast computation of moore-penrose inverse matrices, in: Neural Information Processing – Letters and Reviews 8(2) (2005), 25–29.

[12] F. Toutounian and A. Ataei, A new method for computing moore-penrose inverse matrices, Journal of Computational and Applied Mathematics 228(1) (2009), 412–417.

[13] V.N. Katsikis, D. Pappas and A. Petralias, An improved method for the computation of the moore-penrose inverse matrix, Applied Mathematics and Computation 217 (2011), 9828–9834



## AŞIRI ÖĞRENME MAKİNELERİNİN PERFORMANSININ DEĞERLENDİRİLMESİ VE MOORE-PENROSE MATRİSİNİN HESAPLANMASI

- [14] R. Penrose, A generalized inverse for matrices, Proc Camb Phil Soc 51 (1955), 406–413.
- [15] D. Serre, Matrices: Theory and applications, Springer, New York, 2002.
- [16] C.R. Rao and S.K. Mitra, Generalized inverse of matrices and its applications, Wiley, New York, 1971
- [17] P. Courrieu, Fast computation of moore-penrose inverse matrices, in: Neural Information Processing – Letters and Reviews 8(2) (2005), 25–29.
- [18] G.H. Golub and C.F.V. Loan, Matrix computations, thirded, Johns Hopkins University Press, MD, 1996.
- [19] T. N. E. Greville, Some applications of the pseudoinverse of a matrix. SIAM Review, Vol. 2, pp. 15–22, 1960
- [20] V.N. Katsikis, D. Pappas and A. Petralias, An improved method for the computation of the moore-penrose inverse matrix, Applied Mathematics and Computation 217 (2011), 9828–9834.
- [21] R. Agrawal & R. Srikant, Mining sequential patterns. In: Proc. 11th Int. Conf. Data Eng. (ICDE'95), Tapei, Taiwan, Mar. 1995, 3–14.
- [22] D. Allen & A. Darwiche, RC Link: Genetic linkage analysis
- [23] C. De Stefano, F. Fontanella, M. Maniaci and A. Scotto di Freca, 'A Method for Scribe Distinction in Medieval Manuscripts Using Page Layout Features', Lecture Notes in Computer Science, G. Maino and G. Foresti (eds.), Springer-Verlag, vol. 6978, pp. 393-402.

# DALGACIK SİNİR AĞI MİMARİSİNDE AKTİVASYON FONKSİYONLARININ KARŞILAŞTIRILMASI

Özer Özdemir<sup>1\*</sup>, Aslı Kaya<sup>2</sup>

<sup>1,2</sup>Eskişehir Teknik Üniversitesi, Tepebaşı, Eskişehir

ozerozdemir@eskisehir.edu.tr

\* Sorumlu Yazar

## 1. GİRİŞ

Bilgisayar teknolojilerinin gelişmesiyle birlikte insanoğlu neredeyse tüm işlemlerini bu yenilikçi teknolojiler üzerinde yapmakta ve yeni yöntemlerin bulunmasına olanak sağlamaktadır. İşte bu yüzden ki, 1980'li yıllarda ortaya atılan makinenin insan gibi düşünebilmesi fikri ortaya atılmış, 1990'lı yıllara gelindiğinde ise Yapay Sinir Ağları teknolojisi iyiden iyiye hızlanmış ve büyük bir gelişme görülmüştür. Yapay sinir ağlarının en çekici özelliklerinden biri, modellenen sistemin değişen davranış özelliklerine uyarılma imkânıdır. Geçtiğimiz on yıl boyunca, birçok araştırmacı, eğitim yöntemlerini optimize ederek, parametreleri veya ağ yapısını öğrenerek YSA performansını iyileştirmek için çeşitli yöntemler araştırmış, aktivasyon işlevlerini kullanma konusunda nispeten az sayıda çalışma yapılmıştır.

Yapay sinir ağ tasarımıdaki en önemli birim, “aktivasyon fonksiyonu” adı verilen skaler fonksiyonunu kullanarak net girişleridir ve “ünitenin aktivasyonu” olarak adlandırılan bir sonuç değeri verir. Aktivasyon fonksiyonu bir nöron çıkışının genliğini sınırlamak için kullanılır. Sınırlı bir fonksiyon aralığında etkinleştirme genellikle ezme fonksiyonu olarak adlandırılır [7]. Bir aktivasyon fonksiyonunun seçilmesi, birinin giriş verilerini nasıl formatlaması gerektiğini etkileyebileceği için önemli bir husustur. En yaygın kullanılan aktivasyon fonksiyonları sigmoid ve hiperbolik tanjant fonksiyonlardır [1]. Çıkış sinyalinin izin verilen genlik aralığını bazı sonlu değerlere atar. En sık kullanılan aktivasyon fonksiyonlarından bazıları doğrusal olmayan problemleri çözmektir.

Literatüre bakıldığında, Jordan, ikili sınıflandırma probleminde posterior olasılığın doğal bir temsili olan lojistik fonksiyonunu sunmaktadır [2]. Liu ve Yao, Genelleştirilmiş Sinir Ağları (GNN) yapısını sigmoid ve Gauss temelli fonksiyonlar olan iki farklı aktivasyon fonksiyon tipiyle geliştirdiler [3]. Sopena ve diğ. sinüs aktivasyon işlevli çok katmanlı ileri beslemeli ağların iki büyüklük sırası daha hızlı öğrendiğini ve genelleme kapasitesinin arttığını (lojistik aktivasyon fonksiyonu olan YSA'lara kıyasla) gösteren bir takım deneyler sunmuştur (yaygın olarak kullanılan kriter problemleriyle) [4]. Dorffner, her iki ağın avantajlarını aynı anda kullanmak için MLP ve RBF ağları için birleşik bir çerçeve olan Konik Kesim Fonksiyonu Sinir Ağını (CSFNN) geliştirmiştir [5]. Bodyanskiy, standart dalgacık nöronunun modifikasyonu ile elde edilen yeni bir çift dalgalı nöron mimarisini sunmuştur ve öğrenme algoritmaları önermiştir. Önerilen mimari, dalgacık nöronunun yaklaşım özelliklerinin geliştirilmesine izin vermiştir [6].

Aktivasyon fonksiyonunun seçimi, sinir ağının daha iyi performans göstermesinde önemli parametrelerden biridir. Verilerin sınıflandırılması / tahmini için literatürde sinir ağları mimarisinde, genellikle gizli ve çıkış katmanı düğümlerinde sırasıyla logaritmik sigmoid ve doğrusal aktivasyon fonksiyonları kullanılmaktadır. Buradaki önemli nokta, aktivasyon fonksiyonunun tanım aralığına uygun olması gereken giriş örneklerinin değer aralığıdır (örneğin, logaritmik sigmoid için [0 1], ama teğet hiperbolik için [-1 1]) ve bu aralığı geçmemelidir [8]. Seçilen aktivasyon fonksiyonu bazı özelliklere ait olmalıdır: sürekli, sınırlı ve farklılaştırılabilir [8]. Bu nedenle, yukarıda belirtilen nedenlerden dolayı, bu çalışmada dalgacık fonksiyonunun aktivasyon fonksiyonu olarak

# DALGACIK SINIR AĞI MİMARİSİNDE AKTİVASYON FONKSİYONLARININ KARŞILAŞTIRILMASI

kullanılmasını uygun olduğunu önerdik. Dalgacık ağı, esas olarak sigmoid fonksiyonu gibi standart bir aktivasyon fonksiyonunun, dalgacık tabanından çekilen aktivasyon fonksiyonuyla değiştirildiği bir sinir ağıdır.

Zang ve Benveniste (1992), dalgacık ağlarının temellerini attıkları çalışmada böyle bir sistemin nasıl eğitileceğini ve başarımının artırımı için nelerin gerekli olduğunu kaleme almışlardır [10]. EKG vurularının sınıflamasında dalgacık ağlarının uygulamasına nadir çalışmalardan birisi Lin ve diğ. (2008)'in çalışması örnek verilebilir [11]. Torrence ve Compo, dalgacık analizi için pratik bir rehber şeklinde oluşturdukları çalışmalarında atmosfer olaylarının analizinde bu teknikten yararlanmışlardır [12]. Breaker ve diğerleri Kaliforniya kıyısında 18 yıllık, günlük olarak ölçülmüş rüzgar yüzey basıncı, deniz yüzey sıcaklığı ve deniz seviyesi değişimi verileri yardımıyla mevsimsel değişimleri ve parametrelerin birbirleri arasındaki ilişkiyi dalgacık dönüşümü yardımıyla incelemiştir [13]. Nehir akımları ile ilgili yapılan çalışmada Smith ve diğerleri ABD ve tropik adalardaki toplam 91 nehir akım ölçümünü dalgacık spektrumu analizi yardımıyla serilerin karakterlerini ortaya koyup sınıflandırmaya çalışmışlardır [14]. Saco ve Kumar, Amerika Birleşik Devletleri genelindeki 197 adet akarsuya ait günlük akım verisini analiz etmiş ve bileşenlerinin enerji seviyelerine göre 29 değişik havzada iklimsel sınıflama yapmaya çalışmışlardır [15]. Zang ve Xie (2006) oldukça farklı bir alanda; kısa süreli trafik tahminleri alanında bu ağları oldukça başarılı bir şekilde uygulamışlardır [18].

Tüm bu iyi bilinen aktivasyon fonksiyonları, farklı doğrusal olmayan problemleri çözmek için her bir sinir ağı katmanının düğümleri halinde kullanılır. Ancak, bu aktivasyon fonksiyonlarını kullanan karşılaştırma çalışmalarının performansı yoktur. Bu yüzden, bu çalışmada, performanslarını karşılaştırmak için Morlet, Gaussian, Meksika şapkası ve Meyer gibi dört farklı iyi bilinen dalgacık aktivasyon fonksiyonu kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar karşılaştırmalı olarak aşağıdaki bölümlerde sunulmuştur.

Çalışmanın devamı şu şekilde düzenlenmiştir: 2. bölüm'de aktivasyon fonksiyonlarının detaylı bilgilendirmesi verilmiştir; Bölüm 3'te deneysel sonuçlar sunulmuştur; son olarak, sonuçlar ve gelecekteki çalışmalar Bölüm 4'te özetlenmiştir.

## 2. MATERYAL VE METOT

### 2.1. Dalgacık ve Dalgacık Sinir Ağı

Bu bölümde dalgacık ve dalgacık sinir ağı ile ilgili kavram ve teorik bilgilere değinilecektir.

Dalgacıklar, belirli bir fonksiyonu hem pozisyonda hem de ölçeklemede lokalize etmek için kullanılan bir fonksiyonlar sınıfıdır. Sinyal işleme ve zaman serisi analizi gibi uygulamalarda kullanılırlar. Dalgacıklar, "fonksiyonların veya operatörlerin verilerini farklı frekans bileşenlerine bölen ve daha sonra her bir bileşeni kendi ölçeğine uygun bir çözünürlükle inceleyen" dalgacık dönüşümünün temelini oluşturmaktadır [16].

İki ana dalgacık dönüşümü türü vardır: sürekli (CWT) ve ayrık (DWT). İlki, tüm gerçek eksen üzerinde tanımlanmış fonksiyonlarla çalışmak üzere tasarlanmıştır. İkincisi, bir tam sayı aralığında tanımlanmış fonksiyonlarla ilgilenmektedir (genellikle  $t = 0, 1, \dots, N - 1$ , burada  $N$ , serideki değerlerin sayısını belirtir).

Dalgacık, genellikle  $\phi(\cdot)$  ile gösterilen "küçük bir dalga" işlevidir. Sınırsız bir süre zarfında art arda büyüyen ve çürüyen; sinüs dalgası gibi "büyük bir dalganın" aksine, küçük bir dalga sınırlı bir sürede büyümektedir ve çürümektedir. Başka bir deyişle dalgacıklar, sinüzoidal dalgalar gibi zaman içinde sürekli olmayıp belirli bir zaman aralığında yüksek bir enerjiye sahipken diğer zaman aralıklarında sıfır enerjiye sahiptirler (yani enerjileri yoktur). Sürekli olmadıkları için dalgacık adını almışlardır.

Dalgacık analizinde bir dalgacık fonksiyonu kullanılmaktadır. Bu dalgacık fonksiyonu ölçeklendirilip ve zaman boyutunda kaydırılarak analiz işlemi gerçekleştirilmektedir.  $(-\infty, \infty)$

# DALGACIK SİNİR AĞI MİMARİSİNDE AKTİVASYON FONKSİYONLARININ KARŞILAŞTIRILMASI

üzerinden tanımlanan  $\phi(\cdot)$ , dalgacık olarak sınıflandırılacak bir fonksiyon için, aşağıdaki üç özelliği sağlaması gerekir:

- $\phi(\cdot)$ , integrali (ortalaması) sıfırdır:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \phi(u) du = 0 \quad (1)$$

- Varyans değeri (genlik değerlerinin karelerinin toplamı) sonlu olmalıdır:

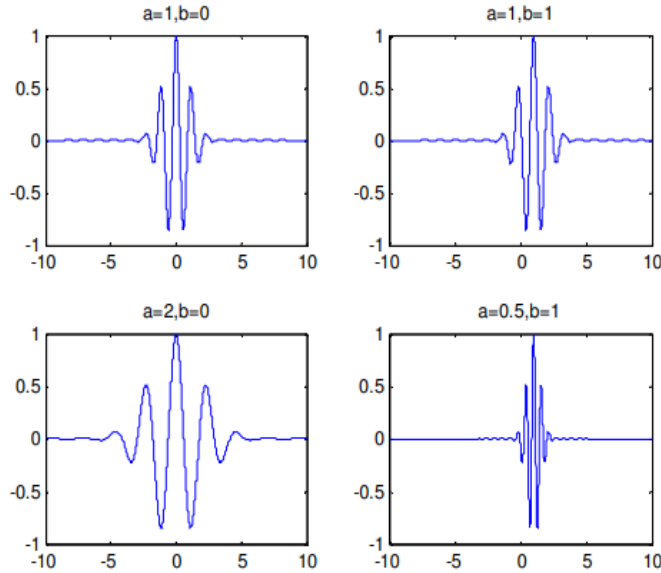
$$\int_{-\infty}^{\infty} \phi(u)^2 du < \infty \quad (2)$$

- Kabul edilebilirlik durumu:

$$C_{\psi} \equiv \int_0^{\infty} \frac{|\psi(f)|^2}{f} df \quad 0 < C_{\psi} < \infty \quad (3)$$

Başka bir şekilde ifade edilirse, küçük bir dalganın dalgacık sayılabilmesi için genliğinin pozitif ve negatif tarafında en az bir salınım yapması ve hızlı bir şekilde sıfıra düşmesidir.

Amaç dalgacık fonksiyonunun ötelenmesi (translation, shifting) ve ölçeklenmesi (dilation, scaling or compressing) ile elde edilen yavru dalgacıkları (daughter wavelet) kullanarak bir işareti temsil edebilmektir. Kaba ölçeklerden başlayarak iterasyonla git gide işarete yaklaşılarak ince ayar yapılır ve işaretin en iyi şekilde temsil edilmesi sağlanabilir. Şekil 1'de b ötelemeyi, a ölçeklemeyi göstermek üzere; çeşitli ötelenmiş ve ölçeklenmiş dalgacıklar görülmektedir. Dikkat edilirse bu öteleme ve ölçeklemeler ana dalgacığın salınım sayısını değiştirmez [19].



Şekil 1: Ötelenmiş ve ölçeklenmiş Morlet dalgacı

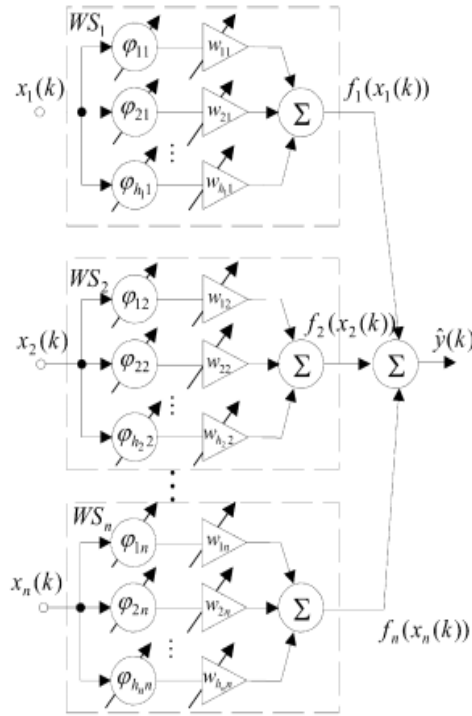
Dalgacık sinir ağları, dalgacık ve sinir ağları teorisini bir araya getirir. Bir dalgacık sinir ağı genellikle, aktivasyon fonksiyonları bir ortonormal dalgacık ailesinden çekilen bir gizli katmanı olan ileri beslemeli bir sinir ağından oluşur. Dalgacık sinir ağlarının bir uygulaması işlev kestirimidir.

## DALGACIK SINIR AĞI MİMARİSİNDE AKTİVASYON FONKSİYONLARININ KARŞILAŞTIRILMASI

Dalgacık sinir ağları (WNN'ler) çok katmanlı ağlar (MLP)'a bir alternatif olarak sunulmuştur; MLP'lerin çok katmanlı yapıdaki eksikliklerinin, küresel aktivasyon fonksiyonunun kullanılması ve yavaş öğrenme algoritmasının üstesinden gelirler [17]. Evrensel izleyiciler olarak WNN'ler, gizli katmandaki yerleştirilmiş dalgacık aktivasyon fonksiyonunun oluşturulması sayesinde diğer sinir ağlarından daha kompakt topolojiye ve hızlı öğrenme hızına sahiptir. Büyüleyici özellikleri nedeniyle, WNN'ler mühendislikten ilaca, tahminden sınıflandırmaya kadar geniş bir yelpazede geniş ilgi alanları kazanmaktadır. Genel olarak, WNN'lerin uygulamaları, fonksiyon yaklaşımı ve sınıflandırma problemleri olmak üzere iki ana alana ayrılabilir.

WNN'ler, bağlantı ağırlıklarını ve parametrelerini öğrenme yoluyla yinelemeli olarak günceller. Bir WNN'nin öğrenme sürecinde, sayıların seçimi ve çeviri vektörlerinin yerleri özellikle önemlidir. Çeviri parametresinin uygun bir şekilde başlatılması, giriş örneklerinin temel niteliklerini yansıtmak için iyi bir iş çıkartacaktır ki bu, optimal bir çözüm bulmak için önemlidir. Gizli düğümlerin sayısının artırılması aşırı uydurma ve hesaplama karmaşıklığına yol açar [9]. Bu nedenle, uygun sayıda gizli düğüm atamak işlemi kolaylaştırmaktadır.

Radyal temel işlevli sinir ağlarından geliştirilmiş olan WNN'ler aslında bir gizli katmana sahip beslenen ileriye dönük sinir ağları, gizli düğümlerde etkinleştirme işlevleri olarak radyal dalgacıklar (örneğin, Meksika Şapkası, Morlet ve Gauss dalgası) ve doğrusal bir çıkış katmanıdır. Bir WNN'nin yapısı, Şekil 2'de gösterilmektedir.



Şekil 2: WNN için şematik diyagram

Dalgacık sinir ağları oluşturmak için iki ana yaklaşım vardır:

- İlk önce dalgacık ve sinir ağı işlemleri ayrı olarak gerçekleştirilir. Giriş sinyali önce gizli katmandaki nöronlar tarafından bazı dalgacık tabanları kullanılarak ayrıştırılır. Dalgacık katsayıları daha sonra girdi ağırlıkları bazı öğrenme algoritmalarına göre değiştirilen bir veya daha fazla yaza verilir.
- İkinci tip iki teoriyi birleştirir. Bu durumda dalgacıkların yaz ağırlıkları ile birlikte çevrilmesi ve genişlemesi bazı öğrenme algoritmalarına göre değiştirilir.

## DALGACIK SİNİR AĞI MİMARİSİNDE AKTİVASYON FONKSİYONLARININ KARŞILAŞTIRILMASI

Giriş katmanı giriş değişkenini  $x = [x_1, x_2, \dots, x_r]$  alır, burada  $r$ , boyutların sayısıdır ve kabul edilen girişi gizli katmana iletir. Bu katmandaki her gizli düğümün çıktısı,  $r$  girdi boyutlarına sahip  $j$ . çok boyutlu dalgacık ürününün ürünü olarak verilmiştir:

$$\psi_j(x) = \prod_{i=1}^r \phi_{s_{ij}, t_{ij}}(x_i) \quad (4)$$

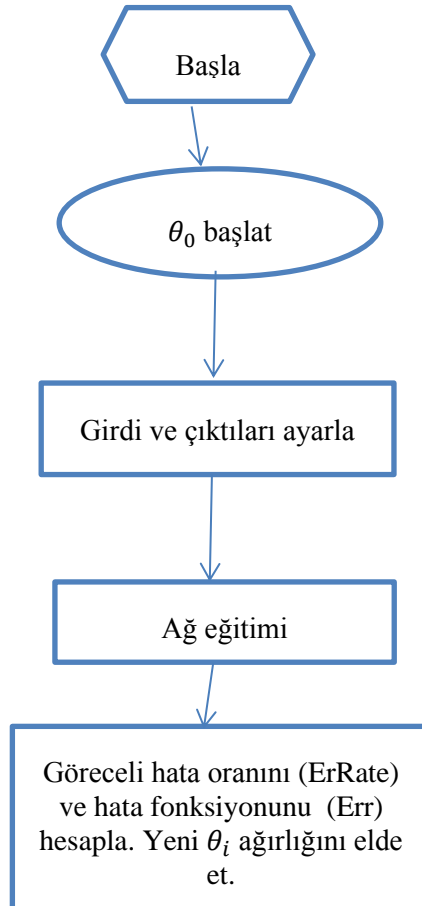
$$\phi_{s_{ij}, t_{ij}}(x_i) = \phi\left(\frac{x_i - t_{ij}}{s_{ij}}\right) \quad (5)$$

$\phi_{s_{ij}, t_{ij}}$ ,  $i$ . giriş düğümüne bağlı  $j$ . gizli düğümün dalgacık aktivasyon işlevidir ve sırasıyla  $s_{ij}$  ve  $t_{ij}$ , ölçekleme ve çeviri vektörleridir. Gizli katmanın ürünleri daha sonra çıktı katmanına yayılır, burada WNN'lerin çıktısı, aşağıdaki şekilde gösterilen gizli katmanın ağırlıklı toplamının doğrusal bir birleşimi olacaktır:

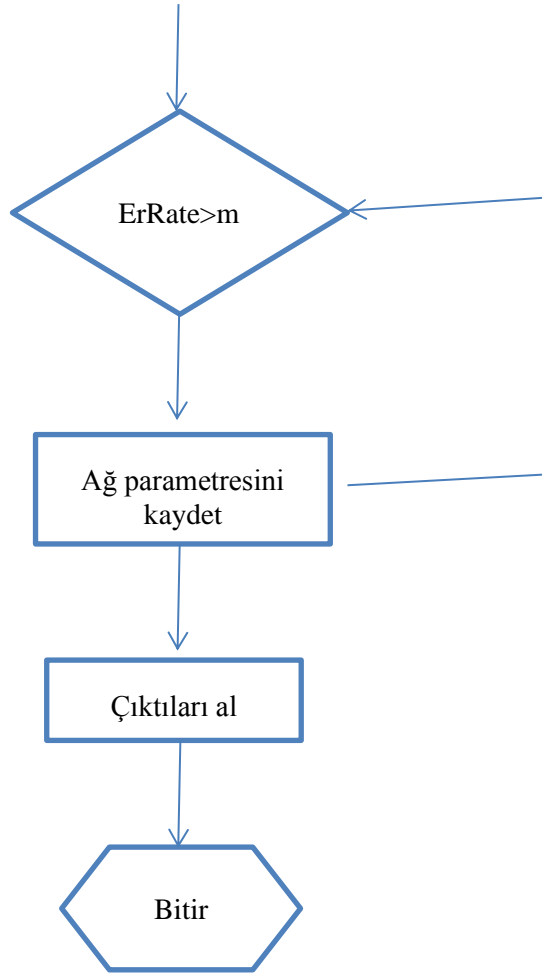
$$y_l(x) = \sum_{j=1}^m w_{jl} \psi_j(x) + \theta_l, \quad l = 1, 2, \dots, L \quad (6)$$

Sigmoid işlevi (lojistik ve hiperbolik teğet), bir MLP'de yaygın olarak kullanılan aktivasyon işlevidir. WNN'lerin gizli katmanındaki lokalize dalgacık aktivasyon işlevinden oluşan gizli düğümlerle ilişkilendirilen bağlantı ağırlığı, öğrenme verimliliği ve yapı şeffaflığının öğrenilmesine neden olan yerel parça sabit sabit modeller olarak görülmektedir. Bu çalışmada aktivasyon fonksiyonu olarak üç farklı dalgacık ailesi kullanılacaktır.

Dalgacık yapay sinir ağlarının genel çalışma algoritması şekil 3'teki gibidir.



# DALGACIK SİNİR AĞI MİMARİSİNDE AKTİVASYON FONKSİYONLARININ KARŞILAŞTIRILMASI



Şekil 3. Öğrenme Algoritması

Dalgacık dönüşümünün bazı fonksiyonu olan dalgacıklar ve onlara yardımcı ölçeklendirme fonksiyonlarının önemi aşikârdır. Dalgacık dönüşümü amaç değil, bir araçtır. Yapılacak olan işe göre en uygun dalgacık fonksiyonunu bulmak ise bize düşmektedir. Ancak yeni bir dalgacık geliştirmek kolay değildir. Yeni bir dalgacığın geliştirilmesinde derin matematiksel altyapıya ihtiyaç vardır. Kullanılacağı yere göre bugüne kadar bazı dalgacık aileleri geliştirilmiştir. Kullanılacakları yere göre dalgacıklarda bazı özellikler öne çıkmaktadır. Önemli kriterlerden bazıları ise şunlardır:

**Dalgacık desteği:** Bu özellik zaman  $t$  veya frekans  $\omega$  sıfıra indiğinde sıfıra yakınsama hızıdır. Zaman ve frekansın yerini saptamak için çok önemlidir.

**Simetri:** Özellikle görüntü işlemede defaz dan kaçınmak için önemlidir.

**Kaybolma anlarının sayısı:** Sıkıştırma amaçlı olarak kullanılacağı zaman önemlidir.

**Düzenlilik (Regularity):** Yeniden düzenlenen bir görüntünün yumuşaklığı veya lineer olmayan regresyonlarda yaklaşık fonksiyonların uygunluğu gibi daha ince özelliklerin çıkarılması için önemlidir.

Ölçeklendirme fonksiyonu ( $\phi$ )' na sahip olmak.

**Ortogonalite ve biortogonalite:** Sonuç analizlerinde kolaylık sağlar.

## 2.1. Morlet Dalgacık Fonksiyonu

Morlet fonksiyonu esasında Fourier'in Gauss penceresiyle çarpılmasından elde edilir.

## DALGACIK SINIR AĞI MİMARİSİNDE AKTİVASYON FONKSİYONLARININ KARŞILAŞTIRILMASI

$$h(t) = \exp(j\omega_0 t) \exp\left(-\frac{t^2}{2\sigma}\right), \quad \sigma > 0 \quad (7)$$

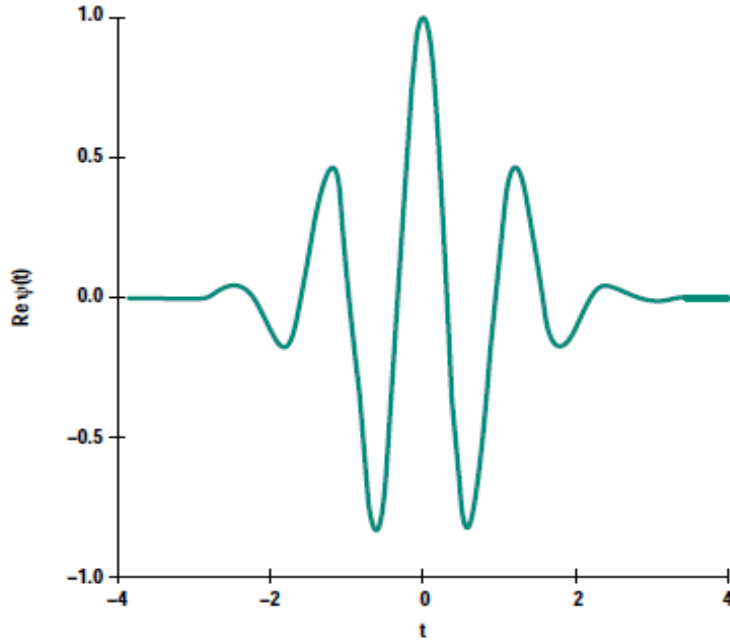
Gerçel kısmı bir Cos-gaussian, sanal kısmı ise Sin-gaussian fonksiyonudur.  $\psi_R(\cdot)$  reel kısmı,  $\psi_I(\cdot)$  sanal kısmı göstermek üzere kadar ötelenmiş ve  $d$  ile ölçeklenmiş Morlet yavru dalgacıklarının reel ve sanal kısımları aşağıdaki eşitlikteki gibidir.

$$\varphi_{d,t}(x) = \varphi_{R,d,t}\left(\frac{x-t}{d}\right) + j \cdot \varphi_{I,d,t}\left(\frac{x-t}{d}\right), \quad d \in \mathbb{R} \setminus \{0\}, t \in \mathbb{R} \quad (8)$$

$$\begin{cases} \varphi_{R,d,t} = \cos\left[5 \cdot \frac{(x-t)}{d}\right] e^{-\frac{(x-t)^2}{2\sigma d^2}} \\ \varphi_{I,d,t} = \sin\left[5 \cdot \frac{(x-t)}{d}\right] e^{-\frac{(x-t)^2}{2\sigma d^2}} \end{cases} \quad (9)$$

Morlet'in fourier dönüşümü eşitlikteki gibidir.

$$H(\omega) = \sqrt{\frac{\pi}{2}} (\exp[-0.5(\omega - \omega_0)^2] + \exp[-0.5(\omega + \omega_0)^2]), \quad \sigma = 1 \quad (10)$$



Şekil 4: Morlet dalgacığı örneği.

Aslında Morlet kabul edilebilirlik koşulunu sağlamaz, çünkü  $H(0)$  değeri sıfır değildir.

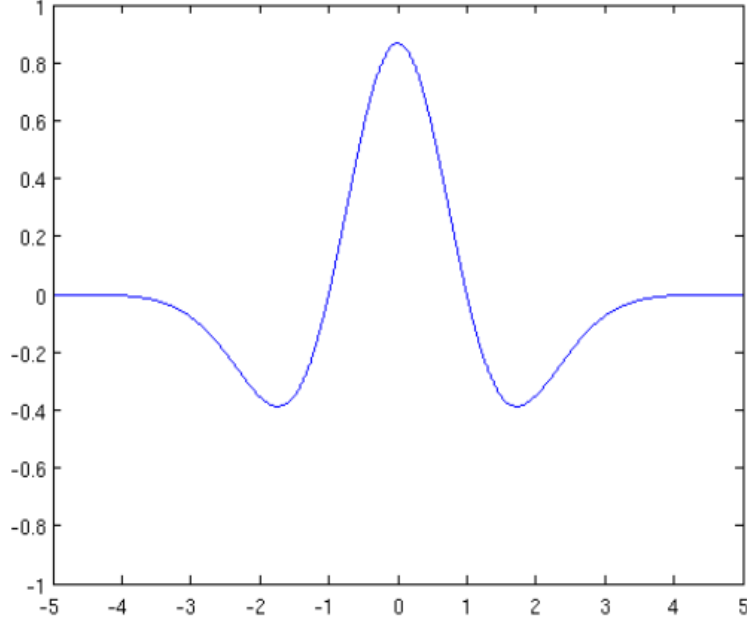
$$H(0) = \sqrt{2\pi} \exp - 0.5(\omega_0)^2 \neq 0 \quad (11)$$



## 2.2. Meksika şapkası dalgacık fonksiyonu

Matematikte Meksika Şapkası olarak bilinen bu dalgacık Gauss fonksiyonunun normalize edilmiş ikinci türevidir. Hermitian tipi sürekli dalgacıklardan birisidir. Dalgacığın eşitliği aşağıdaki gibidir.

$$\psi(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^3}} \left(1 - \frac{t^2}{\sigma^2}\right) e^{-\frac{t^2}{2\sigma^2}} \quad (12)$$



Şekil 5: Meksika Şapkası dalgacığı örneği.

Şekil 5'te görüldüğü gibi şekli Meksika şapkasını andırmaktadır. Bu sebepten ötürü Meksika şapkası olarak adlandırılmıştır. Ancak teknik terminolojide Ricker Dalgacığı adıyla da bilinmektedir. Simetriktir. Analiz ortogonal ya da biortogonal değildir.

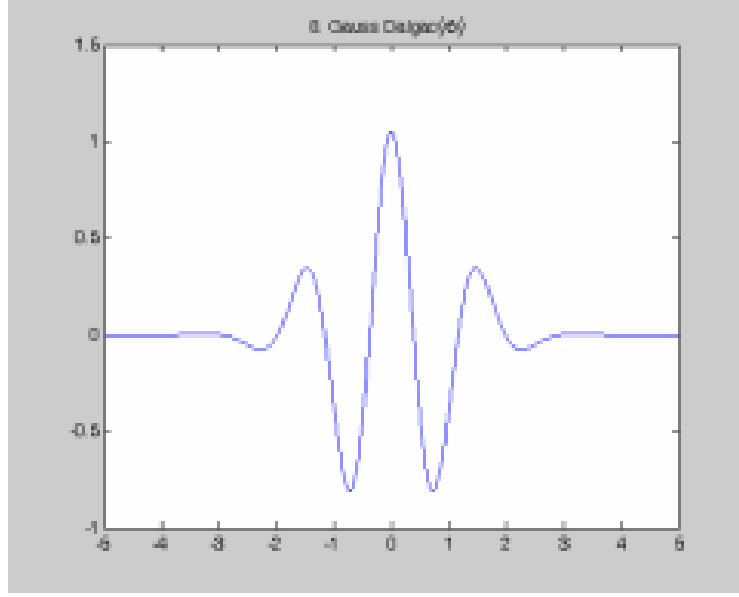
## 2.3. Gaussian dalgacık fonksiyonu

Gauss işlevi hem zaman hem de frekans açısından mükemmel bir şekilde yereldir ve süresiz olarak ayırt edilebilirdir. Gauss fonksiyonunun herhangi bir n. türevi dalgacık olabilir. Frekans alanında Gauss dalgacıkları;

$$\psi(\omega) = (j\omega)^n \exp\left(-\frac{\omega^2}{2}\right) \quad (13)$$

$\omega = 0$  konumunda n – 1'e kadar olan sıraların türevleri sıfırdır.

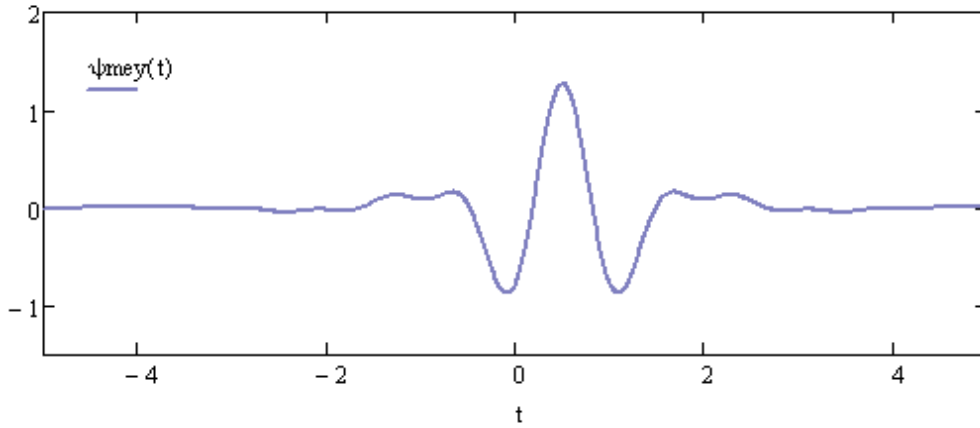
## DALGACIK SİNİR AĞI MİMARİSİNDE AKTİVASYON FONKSİYONLARININ KARŞILAŞTIRILMASI



Şekil 6: Gaussian dalgacı örneği.

### 2.4. Meyer dalgacık fonksiyonu

Meyer dalgacık Yves Meyer tarafından önerilen bir ortogonal dalgacıktır [20]. Sürekli bir dalgacık türü olarak, adaptif filtreler, fraktal rasgele alanlar ve çok hata sınıflandırma gibi birçok durumda uygulanmıştır. Meyer dalgacı sonsuz destekle sonsuz bir şekilde diferansiyellenebilir.

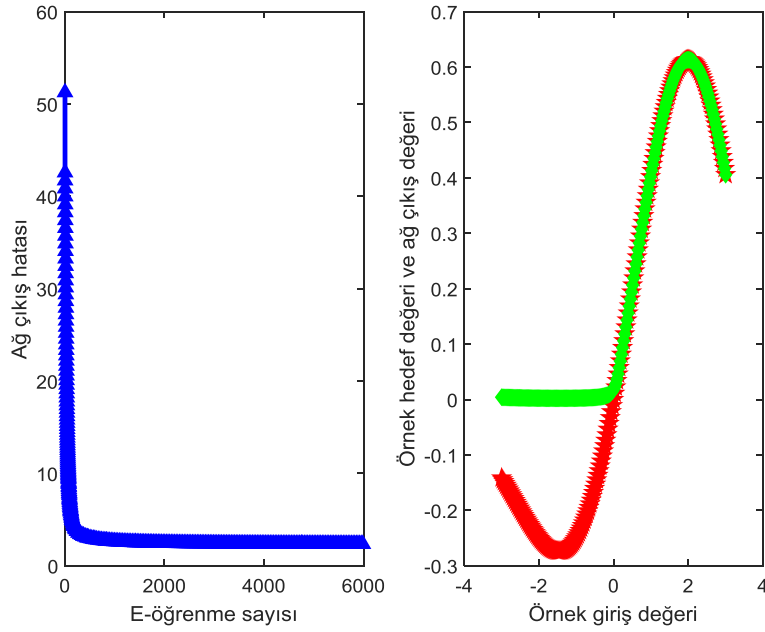


Şekil 7: Meyer dalgacı örneği.

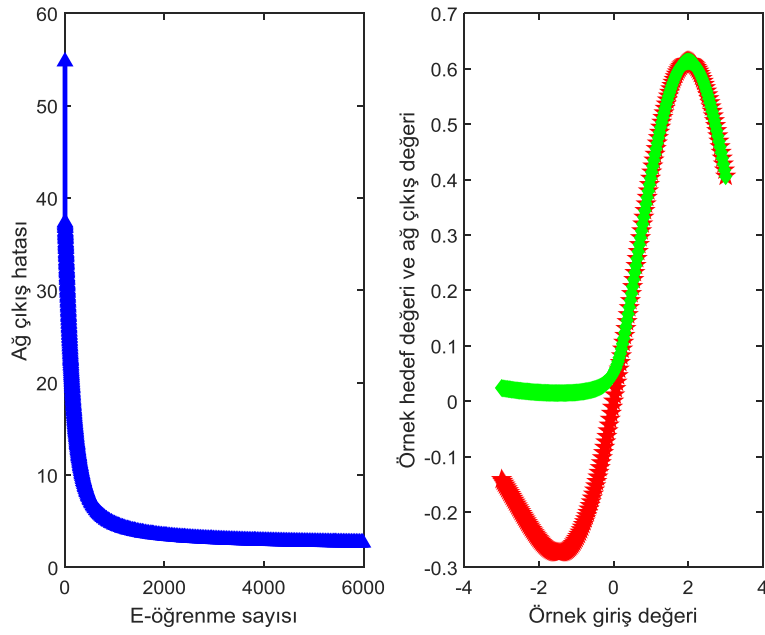
## 3. DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu çalışma, farklı aktivasyon fonksiyonları, aynı veri kullanarak performanslarını karşılaştırmak için farklı tekrarlamalara dayanmaktadır. Tüm aktivasyon fonksiyonları için gizli katmandaki düğüm sayısını ilk olarak 10 düğüm, ikinci olarak 40 düğüm (yineleme sayısı her ikisi için de aynıdır) olarak alınmıştır. Öğrenme hızı  $\eta = 0.02$  ve momentum faktörleri  $\alpha = 0.935$  olarak alınmıştır. Burada verinin toplu işlenmesi yerine tek tek örnek işlenmesi kullanılmıştır. Transfer fonksiyonu sigmoid sırasıyla Morlet Meksika şapkası, Meyer dalgacı ve Gaussian dalgacığına dönüştürülmüştür. Elde edilen bulgular Şekil 8'den Şekil 15'e kadar verilmektedir.

## DALGACIK SİNİR AĞI MİMARİSİNDE AKTİVASYON FONKSİYONLARININ KARŞILAŞTIRILMASI

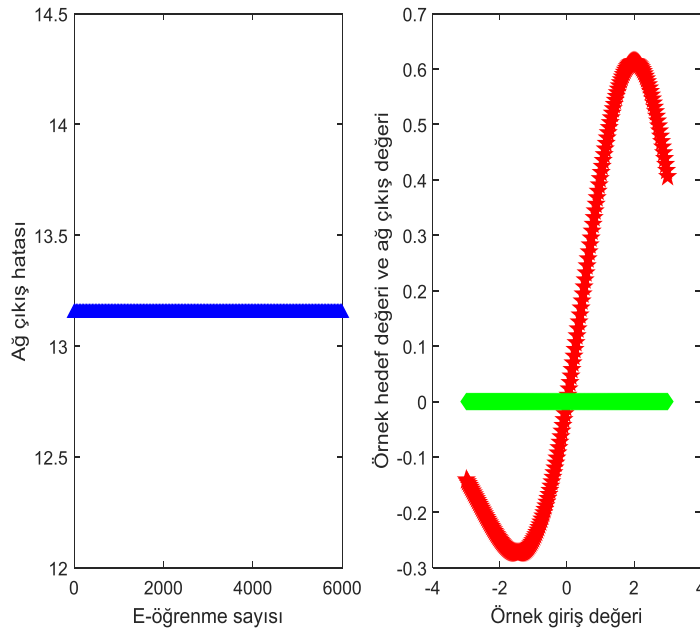


Şekil 8: Morlet dalgacık aktivasyon fonksiyonu sonuçları (10 gizli düğüm)

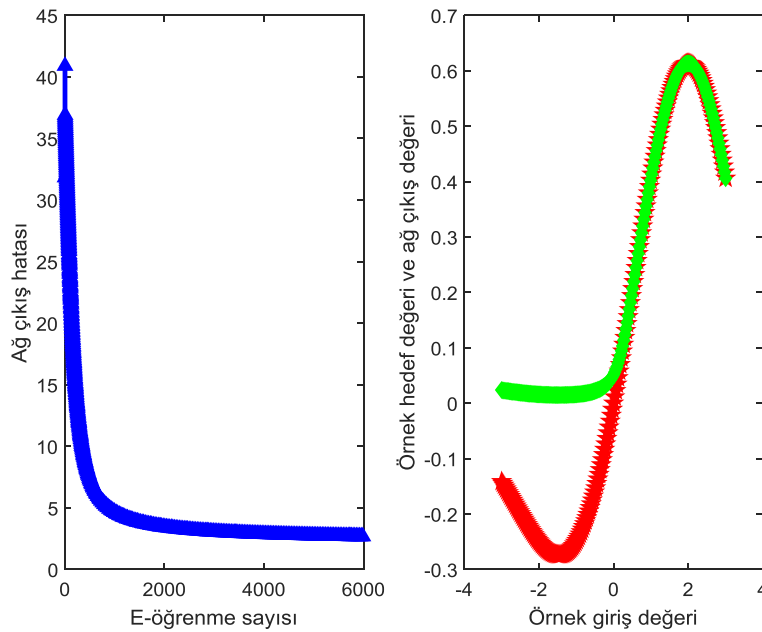


Şekil 9: Meksika şapkası dalgacık aktivasyon fonksiyonu sonuçları(10 gizli düğüm)

## DALGACIK SİNİR AĞI MİMARİSİNDE AKTİVASYON FONKSİYONLARININ KARŞILAŞTIRILMASI



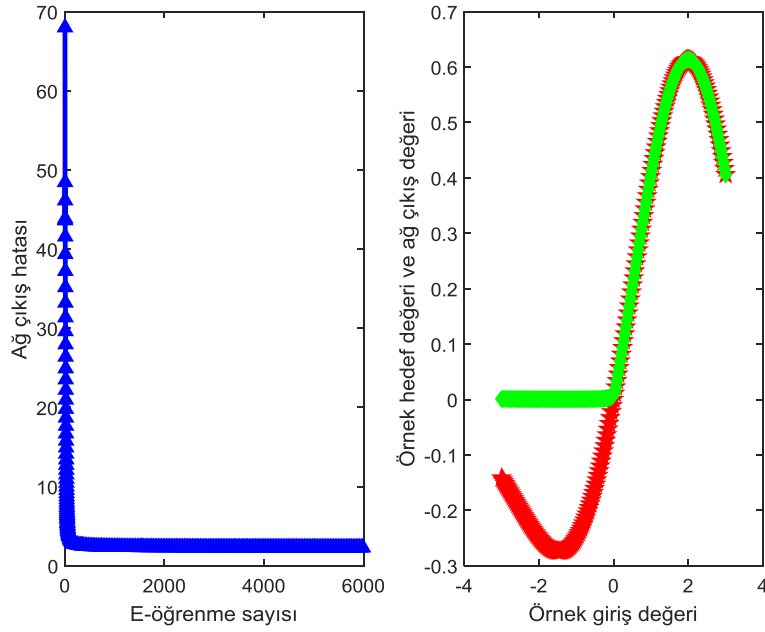
Şekil 10: Meyer dalgacık aktivasyon fonksiyonu sonuçları (10 gizli düğüm)



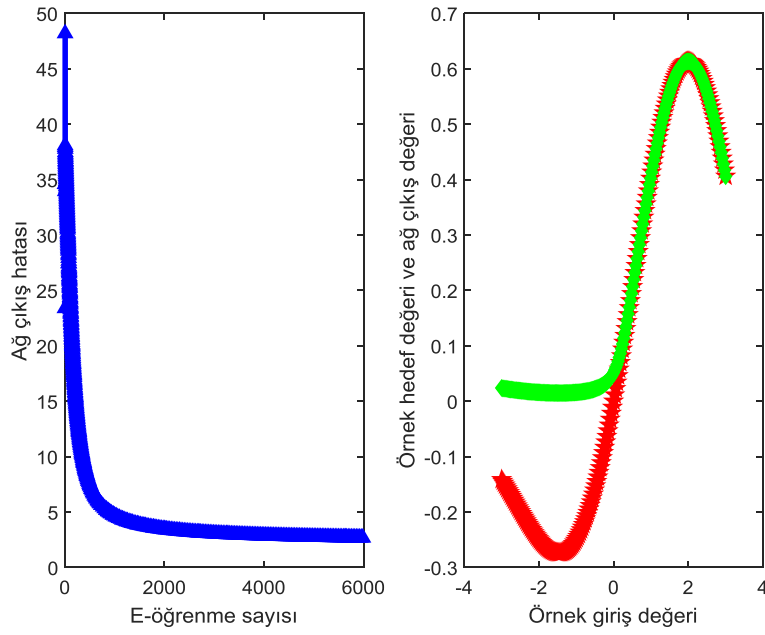
Şekil 11: Gaussian aktivasyon fonksiyonu sonuçları (10 gizli düğüm)

Şekil 7'den Şekil 10'a kadar incelendiğinde gizli düğüm sayısı 10 olarak seçildiğinde Gaussian dalgacık fonksiyonunun eğitim için en iyi aktivasyon fonksiyonu olarak bulunmuştur. Meyer dalgacığın ise ağından eğitimden başarılı olmadığı gözlemlenmiştir.

## DALGACIK SİNİR AĞI MİMARİSİNDE AKTİVASYON FONKSİYONLARININ KARŞILAŞTIRILMASI

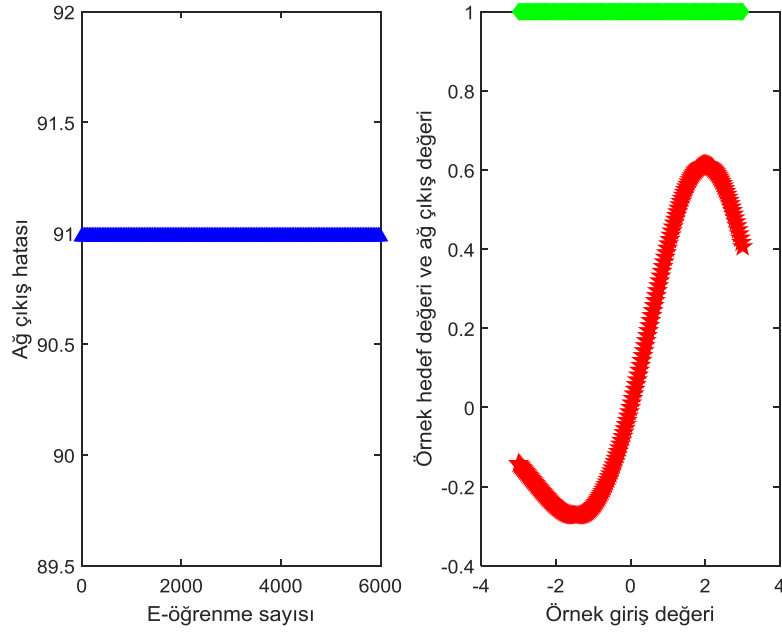


Şekil 12: Morlet dalgacık aktivasyon fonksiyonu sonuçları (40 gizli düğüm)

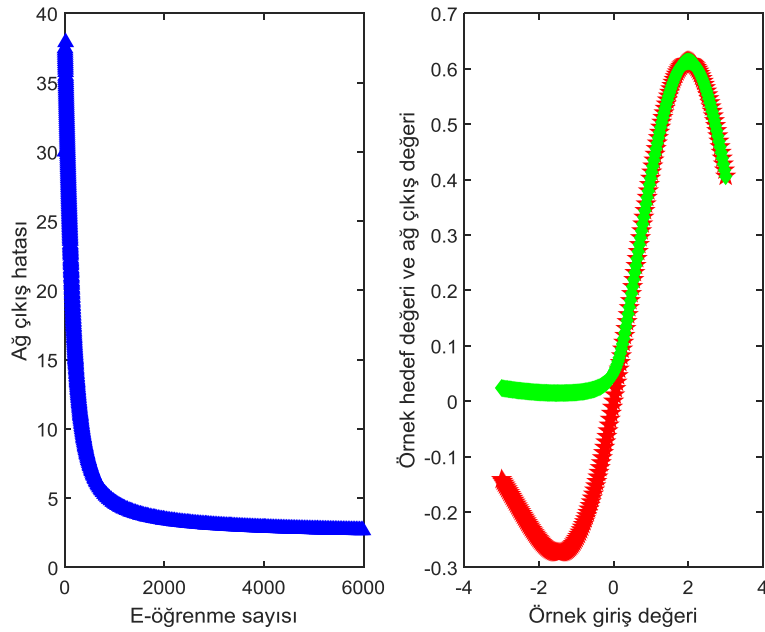


Şekil 13: Meksika şapkası dalgacık aktivasyon fonksiyonu sonuçları (40 gizli düğüm)

## DALGACIK SİNİR AĞI MİMARİSİNDE AKTİVASYON FONKSİYONLARININ KARŞILAŞTIRILMASI



Şekil 14: Meyer dalgacık aktivasyon fonksiyonu sonuçları (40 gizli düğüm)



Şekil 15: Gaussian aktivasyon fonksiyonu sonuçları (40 gizli düğüm)

Şekil 11'den Şekil 14'e kadar incelendiğinde gizli düğüm sayısı 40 olarak seçildiğinde Gaussian dalgacık fonksiyonunun eğitim için en iyi aktivasyon fonksiyonu olarak bulunmuştur. Yine Meyer dalgacığının ise ağı eğitimden başarılı olmadığı gözlemlenmiştir.

# DALGACIK SINIR AĞI MİMARİSİNDE AKTİVASYON FONKSİYONLARININ KARŞILAŞTIRILMASI

## 4. SONUÇ

Dalgacık sinir ağları, geleneksel sinir ağlarından daha hassas bir yaklaşım yeteneğine ve daha güçlü hataya dayanıklılığa sahiptir. Bu çalışmada dalgacık ağ mimarisinin evrimi için sürekli veri üzerinde dört farklı aktivasyon fonksiyon ailesini kullandık.

Morlet dalgacığı, Meyer dalgacığı, Meksika şapkası ve Gaussian dalgacığı gibi iyi bilenen dalgacık ailelerinin performansları karşılaştırıldığında simülasyon sonuçları Gaussian dalgacık fonksiyonunun daha iyi performans gösterdiğini göstermektedir. Başka bir deyişle, sigmoid aktivasyon fonksiyonunun Gaussian dalgacığı kombinasyonu, gizli ve çıkış katmanlarının hem nöronları (ya da düğümleri) kullanıldığında, iyi sonuçlar hesaplamaktadır. Yine simülasyon sonuçlarına göre Meyer dalgacığı ailesinin her iki düğüm sayısında da ağ etmede başarı olmasıdır. Bu sonuçlar, çok etkili aktivasyon fonksiyonu kullanarak sinir ağının performansını iyileştirmenin mümkün olduğunu göstermektedir. Deneysel çalışmamıza göre, Gaussian aktivasyon fonksiyonunun, ağ eğitimi uygulamalarının büyük çoğunluğunda yüksek doğruluk elde etmek için iyi bir seçim olarak kullanılabileceğini söyleyebiliriz.

## 5. KAYNAKÇA

- [1] Haykin S., (1998). “Neural networks : a comprehensive foundation”, Prentice Hall, July.
- [2] Jordan M.I., (1995). “Why the logistic function? A tutorial discussion on probabilities and neural networks”. Computational Cognitive Science Technical Report 9503, Massachusetts Institute of Technology.
- [3] Liu, Y. and Yao, X. (1996). “Evolutionary Design of Artificial Neural Networks with Different Nodes”. In Proceedings of the Third IEEE International Conference on Evolutionary Computation, pp. 570-675.
- [4] Sopena J.M., Romero E., Alqu’ezar, R., (1999). “Neural networks with periodic and monotonic activation functions: a comparative study in classification problems”. In Proceedings of the 9th International Conference on Artificial Neural Networks, pp. 323-328.
- [5] Dorffner G. (1994). “Unified frameworks for MLP and RBFNs: Introducing Conic Section Function Networks”. Cybernetics and Systems, 25: 511-554.
- [6] Bodyanskiy Y., Lamonova N. and Vynokurova, O., (2007). “Double-Wavelet Neuron Based on Analytical Activation Functions”. International Journal Information Theories & Applications, 14: 281-288.
- [7] Lippmann, R.P. (1987). “An introduction to computing with neural nets”. IEEE Acoustics, Speech and Signal Processing, 4(2):4-22.
- [8] Haykin S., (1994), Neural Networks: A Comprehensive Foundation. New York: Macmillan.
- [9] Daubechies I.,(1992). Ten Lectures on Wavelets, SIAM.
- [10] Zhang Q. G., Benveniste A., (1992). Wavelet Networks: IEEE Trans. Neural Network, 3, pp. 889-898.
- [11] Ling S. H., Iu H. H. C., Leung F. H. F., Chan K. Y., (2008). Improved hybrid particle swarm optimized wavelet neural network for Modeling the development of Fluid Dispensing for Electronic Packaging: IEEE Trans. Ind. Electron., 55, pp. 3447-3460.
- [12] Torrence, C, Compo, G., P., (1998). A Practical Guide to Wavelet Analysis. Bulletin of The American Meteorology Society, 79 (1), 61-78.

## DALGACIK SINIR AğI MİMARİSİNDE AKTİVASYON FONKSİYONLARININ KARŞILAŞTIRILMASI

[13] Breaker, L., Liu, P., C, Torrence, C., (2001). Interseasonal oscillations in sea surface temperature, wind stress, and sea level off the central California coast. *Continent Shelf Research*, 21,727-750.

[14] Smith, L., Turcotte, D., L., Isacks, B., (1998). Stream flow characterization and feature detection using a discrete wavelet transform. *Hydrological Processes*, 12,233-249.

[15] Saco, P., Kumar, P., (2000). Coherent modes in multiscale variability of streamflow over the United States. *Water Resources Research*, 36 (4), 1049-1067.

[16] Tzeng S. T., (2010). Design of fuzzy wavelet neural networks using the GA approach for function approximation and system identification: *Fuzzy Set Syst.*, **161**, pp. 2585-2596.

[17] Su H. Z., Wu Z. R., Wen Z. P. (2007). Identification model for dam behavior based on wavelet network: *Comput-Aided Civ. Inf.*, **22**, pp. 438-448.

[18] Zhang, Y., Xie, Y., (2006). A wavelet network model for short-term traffic volume forecasting, *Journal of Intelligent Transportation Systems*, 10, 141– 150.

[19] Lecutai, G., (1997). Adaptive self-tuning neural wavelet network controllers, Doctora of philosophy dissertation, Faculty of the Virginia Polytechnic, The Electrical Engineering Department, Virginia.

[20] Meyer, Yves (1990). *Ondelettes et opérateurs: Ondelettes*. Hermann.



# YENİ BİR İTERASYON YÖNTEMİ İÇİN YAKINSAKLIK HIZI VE VERİ BAĞLILIĞI

Samet Maldar

Aksaray Üniversitesi, Aksaray

mmaldar@aksaray.edu.tr

## 1. GİRİŞ

Sabit nokta teorisi ekonomiden optimizasyona, fizikten kimyaya kadar birçok bilim dalında uygulama alanına sahip olduğundan çok sayıda araştırmacı tarafından çalışılmış ve geliştirilmiştir.

$X$  boştan farklı bir küme ve  $T : X \rightarrow X$  herhangi bir dönüşüm olmak üzere

$$Tx = x \tag{1}$$

denklemini sağlayan  $x \in X$  noktasına  $T$  dönüşümünün sabit noktası denir. Herhangi bir operatörün sabit noktasının ( varsa ) tam olarak hesaplanması için geliştirilen algoritmalara iterasyon yöntemi adı verilir. 1890 yılında Picard tarafından adi diferansiyel denklemlerin çözümü için geliştirilen iterasyon yöntemi şu şekildedir:

$$x_{n+1} = Tx_n \tag{2}$$

burada  $T : X \rightarrow X$  belirli şartları sağlayan bir dönüşümdür (Picard 1890). Bu iterasyonda büzülme dönüşümünün yerine farklı bir dönüşüm kullanıldığında elde edilen dizinin söz konusu dönüşümün sabit noktasına yakınsamadığı görülmüştür. Bu nedenle araştırmacılar yeni iterasyon yöntemleri tanımlayarak, bu yöntemlerin yakınsaklığını, yakınsaklıklarının denklemini, yakınsaklık hızlarını ve veri bağıllığı gibi sonuçlarını irdelemiş ve bu anlamda geniş bir literatür oluşturmuşlardır.

Sabit nokta iterasyon yöntemlerinin yakınsaklıklarının denkleği alanında literatürde adı geçen Karakaya vd. (2017), Rhoades ve Şoltuz (2003), Özdemir ve Akbulut (2006) tarafından da çalışmalar yapılmıştır.

İterasyon yöntemlerinin yakınsaklık hızlarının karşılaştırılması konusuna katkıda bulunun bazı yazarlar Atalan (2019), Berinde (2004), Doğan (2018), Karahan ve Özdemir (2013), Gürsoy ve Karakaya (2014) şeklindedir.

Son olarak veri bağıllığı konusuna gelindiğinde yapılan çalışmalar ise Atalan (2018), Berinde (2003), Chifu ve Petruşel (2007), Rus vd. (2013), Chugh ve Kumar (2012), Karakaya vd. (2016), Olantiwo (2010), Şoltuz (2001), Şoltuz ve Grosan (2008) dir.

Şimdi bu çalışma için gerekli olan bazı tanım, lemma ve teoremleri verelim.

### 1.1. Tanım

$(B, d)$  bir tam metrik uzay ve  $T : B \rightarrow B$  bir dönüşüm olsun.

$$d(Tx, Ty) \leq \delta d(x, y) + Ld(x, Ty) \tag{3}$$

## YENİ BİR İTERASYON YÖNTEMİ İÇİN YAKINSAKLIK HIZI VE VERİ BAĞLILIĞI

olacak şekilde bir  $\delta \in (0,1)$  sabiti ve bir  $L \geq 0$  mevcut ise,  $T$  ye bir zayıf büzülme dönüşümü denir. (Berinde 2003).

### 1.2. Teorem

$(B,d)$  bir tam metrik uzay ve  $T: B \rightarrow B$  aşağıdaki şartı sağlayan bir zayıf büzülme dönüşümü olsun.

$$d(Tx, Ty) \leq \delta d(x, y) + L_1 d(x, Tx) \quad 4)$$

Bu durumda eşitsizlikteki  $L_1 \geq 0$  ve  $\delta \in (0,1)$  için  $T$  dönüşümünün bir tek sabit noktası vardır. (Berinde 2003).

### 1.3. Tanım

Her  $n \in \mathbb{N}$  için  $\alpha_n, \beta_n \in [0,1]$  belirli şartları sağlayan reel sayı dizileri olmak üzere

$$\begin{cases} x_{n+1} = (1 - \alpha_n)Tx_n + \alpha_nTy_n \\ y_n = (1 - \beta_n)x_n + \beta_nTx_n \end{cases} \quad 5)$$

şeklinde tanımlanan iterasyon yöntemine Agarwal S-iterasyonu (Klasik S-iterasyonu) denir. (Agarwal, Oregan ve Sahu 2007).

### 1.4. Tanım

$\{s_n\}_{n=1}^{\infty}$  ve  $\{m_n\}_{n=1}^{\infty}$  negatif olmayan reel sayı dizileri olsunlar. Bu reel dizileri sırasıyla limitleri  $s$  ve  $m$  olmak üzere

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left| \frac{s_n - s}{m_n - m} \right| = t \quad 6)$$

limiti de mevcut olsun. Bu durumda  $t=0$  olduğunda  $\{s_n\}_{n=1}^{\infty}$  dizisinin  $s$ 'ye yakınsaması  $\{m_n\}_{n=1}^{\infty}$  dizisinin  $m$ 'ye yakınsamasından daha hızlıdır.  $0 < t < \infty$  için  $s_n$  ve  $m_n$  dizileri aynı hızda yakınsar. (Berinde 2007).

Phuengrattana ve Suantai (Phuengrattana ve Suantai 2013) yukarıdaki tanımı aynı noktaya yakınsayan iki dizi için aşağıdaki şekilde yeniden düzenlemiştir:

### 1.5. Tanım

$\{s_n\}_{n=0}^{\infty}$  ve  $\{m_n\}_{n=0}^{\infty}$  aynı  $p$  noktasına yakınsayan iki dizi olsun. Eğer

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left| \frac{s_n - p}{m_n - p} \right| = 0$$

## YENİ BİR İTERASYON YÖNTEMİ İÇİN YAKINSAKLIK HIZI VE VERİ BAĞLILIĞI

ise  $\{s_n\}_{n=0}^{\infty}$  dizisi  $p$  noktasına  $\{m_n\}_{n=0}^{\infty}$  dizisinden daha hızlı yakınsar denir. (Phuengrattana ve Suantai 2013).

### 1.6. Lemma

$\{m_n\}_{n=1}^{\infty}$  ve  $\{t_n\}_{n=1}^{\infty}$  aşağıdaki eşitsizliği sağlayan negatif olmayan iki reel sayı dizileri olsunlar

$$m_{n+1} \leq (1 - \mu_n)m_n + t_n \quad (7)$$

Burada her  $n \geq n_0$  için  $\mu_n \in (0,1)$ ,  $\sum_{n=1}^{\infty} \mu_n = \infty$  ve  $n \rightarrow \infty$  için  $\frac{t_n}{\mu_n} \rightarrow 0$ . Bu durumda

$$\lim_{n \rightarrow \infty} m_n = 0 \quad (8)$$

dır. (Weng 1991).

### 1.7. Lemma

$\{m_n\}_{n=1}^{\infty}$  negatif olmayan bir reel sayı dizisi, her  $n \in \mathbb{N}$  için  $a_n \in (0,1)$ ,  $\sum_{n=1}^{\infty} a_n = \infty$  ve  $t_n \geq 0$  olsun. Her  $n \geq n_0$  için

$$m_{n+1} \leq (1 - a_n)m_n + a_n t_n \quad (9)$$

eşitsizliğinin sağlanacağı şekilde bir  $n_0$  sayısı mevcut olsun. Bu durumda

$$0 \leq \limsup_{n \rightarrow \infty} m_n \leq \limsup_{n \rightarrow \infty} t_n \quad (10)$$

eşitsizliği sağlanır. (Şoltuz ve Grosan 2008).

### 1.8. Tanım (Veri Bağlılığı)

$T, S : E \rightarrow E$  iki operatör olsun. Her  $x \in E$

$$\|Tx - Sx\| \leq \varepsilon \quad (11)$$

olacak şekilde sabit  $\varepsilon > 0$  sayısı varsa  $S$  ye  $T$  nin yaklaşım operatörü denir. (Şoltuz ve Grosan 2008).

## 2. TEMEL SONUÇLAR

### 2.1. Teorem (Yakınsaklık Analizi)

$B$  bir Banach uzayı ve  $E$ ,  $B$  nin boştan farklı, kapalı, konveks bir alt kümesi ve  $T : E \rightarrow E$ , 4) eşitsizliğini sağlayan zayıf büzülme dönüşümü olsun.  $k \in \mathbb{N}$ ,  $b_n, c_n \in [0,1]$  ve  $\sum_{n=1}^{\infty} b_n = \infty$  olmak üzere

$$\begin{aligned} x_{n+1} &= \frac{(1-b_n)}{k}Tx_n + \left(1 - \frac{(1-b_n)}{k}\right)Ty_n \\ y_n &= \frac{(1-c_n)}{k}x_n + \left(1 - \frac{(1-c_n)}{k}\right)Tx_n \end{aligned} \quad (12)$$

ile üretilen iterasyon dizisini  $\{x_n\}_{n=1}^{\infty}$  ile gösterelim. Bu taktirde  $\{x_n\}_{n=0}^{\infty}$  dizisi  $T$ ' nin teklikle belirli olan  $p$  sabit noktasına yakınsar.

#### İspat:

12) ile ifade edilen iterasyon yönteminin ve 4) ile verilen dönüşümün kullanılmasıyla

$$\begin{aligned} \|x_{n+1} - p\| &= \left\| \frac{(1-b_n)}{k}Tx_n + \left(1 - \frac{(1-b_n)}{k}\right)Ty_n - p \right\| \\ &\leq \frac{(1-b_n)}{k} \|Tx_n - p\| + \left(1 - \frac{(1-b_n)}{k}\right) \|Ty_n - p\| \\ &\leq \frac{(1-b_n)}{k} \delta \|x_n - p\| + \left(1 - \frac{(1-b_n)}{k}\right) \delta \|y_n - p\| + L \|p - Tp\| \end{aligned} \quad (13)$$

elde edilir. Benzer şekilde

$$\begin{aligned} \|y_n - p\| &= \left\| \frac{(1-c_n)}{k}x_n + \left(1 - \frac{(1-c_n)}{k}\right)Tx_n - p \right\| \\ &\leq \frac{(1-c_n)}{k} \|x_n - p\| + \left(1 - \frac{(1-c_n)}{k}\right) \|Tx_n - p\| \\ &\leq \left( \frac{(1-c_n)}{k} + \left(1 - \frac{(1-c_n)}{k}\right) \delta \right) \|x_n - p\| + \left(1 - \frac{(1-c_n)}{k}\right) L \|p - Tp\| \\ &= \delta \left( 1 + \frac{(1-c_n)(1-\delta)}{k\delta} \right) \|x_n - p\| + \left(1 - \frac{(1-c_n)}{k}\right) L \|p - Tp\| \\ &\leq \left( 1 - \frac{c_n(1-\delta)}{k} \right) \|x_n - p\| + \left(1 - \frac{(1-c_n)}{k}\right) L \|p - Tp\| \end{aligned} \quad (14)$$

## YENİ BİR İTERASYON YÖNTEMİ İÇİN YAKINSAKLIK HIZI VE VERİ BAĞLILIĞI

eşitsizliğine ulaşılır.  $\|p - Tp\| = 0$  olduğundan, 14) eşitsizliği de 13) eşitsizliğinde yerine yazılırsa

$$\begin{aligned} \|x_{n+1} - p\| &\leq \left(1 - \frac{b_n(1-\delta)}{k}\right) \|x_n - p\| + \left(1 + \left(1 - \frac{(1-b_n)}{k}\right) \delta \left(1 - \frac{(1-c_n)}{k}\right)\right) L \|p - Tp\| \\ &= \left(1 - \frac{b_n(1-\delta)}{k}\right) \|x_n - p\| \end{aligned} \quad (15)$$

elde edilir. 15) eşitsizliğinde gerekli düzenlemeler yapılırsa;

$$\begin{aligned} \|x_{n+1} - p\| &\leq \left[1 - \frac{b_n(1-\delta)}{k}\right] \|x_n - p\| \\ \|x_n - p\| &\leq \left[1 - \frac{b_{n-1}(1-\delta)}{k}\right] \|x_{n-1} - p\| \\ \|x_{n-1} - p\| &\leq \left[1 - \frac{b_{n-2}(1-\delta)}{k}\right] \|x_{n-2} - p\| \end{aligned} \quad (16)$$

ve bu şekilde devam edilirse

$$\|x_1 - p\| \leq \left[1 - \frac{b_0(1-\delta)}{k}\right] \|x_0 - p\| \quad (17)$$

elde edilir. Böylece

$$\begin{aligned} \|x_{n+1} - p\| &\leq \prod_{i=0}^n \left[1 - \frac{(1-\delta)b_i}{k}\right] \|x_0 - p\| \\ &\leq \prod_{i=0}^n e^{-\frac{(1-\delta)b_i}{k}} \|x_0 - p\| \\ &= \frac{1}{e^{\left[\frac{-(1-\delta)\sum_{i=0}^n b_i}{k}\right]}} \|x_0 - p\| \end{aligned} \quad (18)$$

eşitsizliği elde edilir.

$n \rightarrow \infty$  için yukarıdaki eşitsizlikte limit alınırsa

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \|x_n - p\| = 0$$

elde edilir.

## YENİ BİR İTERASYON YÖNTEMİ İÇİN YAKINSAKLIK HIZI VE VERİ BAĞLILIĞI

### 2.2. Teorem (Yakınsaklık Denkliği)

$B$  bir Banach uzayı ve  $E$ ,  $B$  nin boştan farklı, kapalı, konveks bir alt kümesi ve  $T : E \rightarrow E$  4) ile verilen eşitsizliğini sağlayan  $p$  'nin tek sabit noktası olduğu zayıf büzülme dönüşümü olsun.

$u_1, x_1 \in E$  ve ayrıca  $\sum_{n=1}^{\infty} b_n = \infty$ ,  $b_n, c_n \in [0,1]$ ,  $k \in \mathbb{N}$  olmak üzere

$$\begin{cases} u_{n+1} = (1-b_n)Tu_n + b_nTv_n \\ v_n = (1-c_n)u_n + c_nTu_n \end{cases} \quad (19)$$

ve

$$\begin{cases} x_{n+1} = \frac{(1-b_n)}{k}Tx_n + \left(1 - \frac{(1-b_n)}{k}\right)Ty_n \\ y_n = \frac{(1-c_n)}{k}x_n + \left(1 - \frac{(1-c_n)}{k}\right)Tx_n \end{cases} \quad (20)$$

iterasyon yöntemleri ile üretilen diziler sırasıyla  $\{u_n\}_{n=1}^{\infty}$  ve  $\{x_n\}_{n=1}^{\infty}$  olsun. Bu durumda aşağıdaki ifadeler gerçekleşir:

- i) 19) ile gösterilen iterasyon yöntemi  $p$  'ye yakınsar.
- ii) 20) ile gösterilen iterasyon yöntemi  $p$  'ye yakınsar.

### İspat

i)  $\Rightarrow$  ii): 19) ile gösterilen iterasyon yönteminin  $p$  sabit noktasına yakınsadığını kabul edelim. Bu durumda 20) ile gösterilen iterasyon yönteminin de  $p$  ye yakınsadığını göstereceğiz. Bunu göstermek için 4), 19 ) ve 20) ifadeleri ele alındığında

$$\begin{aligned} \|u_{n+1} - x_{n+1}\| &= \left\| (1-b_n)Tu_n + b_nTv_n - \frac{(1-b_n)}{k}Tx_n - \left(1 - \frac{(1-b_n)}{k}\right)Ty_n \right\| \\ &\leq \frac{(1-b_n)}{k} \delta \|u_n - x_n\| + \delta \frac{(1-b_n)(k-1)}{k} \|u_n - v_n\| + \left(1 - \frac{(1-b_n)}{k}\right) \delta \|v_n - y_n\| \\ &\quad + \frac{(1-b_n)}{k} L \|u_n - Tu_n\| + \left(1 - \frac{(1-b_n)}{k}\right) L \|v_n - Tv_n\| \end{aligned} \quad (21)$$

eşitsizliği elde edilir. Burada

## YENİ BİR İTERASYON YÖNTEMİ İÇİN YAKINSAKLIK HIZI VE VERİ BAĞLILIĞI

$$\begin{aligned}
 \|v_n - y_n\| &= \left\| (1-c_n)u_n + c_nTu_n - \frac{(1-c_n)}{k}x_n - \left(1 - \frac{(1-c_n)}{k}\right)Tx_n \right\| \\
 &\leq \frac{(1-c_n)}{k}\|u_n - x_n\| + \left(1 - \frac{(1-c_n)}{k}\right)\|Tu_n - Tx_n\| + \frac{(1-c_n)(k-1)}{k}\|u_n - Tu_n\| \\
 &\leq \left[ \frac{(1-c_n)}{k} + \delta \left(1 - \frac{(1-c_n)}{k}\right) \right] \|u_n - x_n\| + \left[ \frac{(1-c_n)(k-1)}{k} + L \left(1 - \frac{(1-c_n)}{k}\right) \right] \|u_n - Tu_n\| \\
 &\leq \left[ 1 - \frac{c_n(1-\delta)}{k} \right] \|u_n - x_n\| + \left[ \frac{(1-c_n)(k-1)}{k} + L \left(1 - \frac{(1-c_n)}{k}\right) \right] \|u_n - Tu_n\|
 \end{aligned} \tag{22}$$

dir. Ayrıca

$$\begin{aligned}
 \|u_n - v_n\| &= \|u_n - (1-c_n)u_n - c_nTu_n\| = \|u_n - u_n + c_nu_n - c_nTu_n\| \\
 &\leq c_n\|u_n - Tu_n\|
 \end{aligned} \tag{23}$$

ve

$$\begin{aligned}
 \|u_n - Tu_n\| &= \|u_n - p + p - Tu_n\| \leq \|u_n - p\| + \|p - Tu_n\| \\
 &\leq \|u_n - p\| + \delta\|p - u_n\| + L\|p - Tp\| \\
 &= (1+\delta)\|u_n - p\| + L\|p - Tp\|
 \end{aligned} \tag{24}$$

ve

$$\begin{aligned}
 \|v_n - Tv_n\| &= \|v_n - p + p - Tv_n\| \leq \|v_n - p\| + \|p - Tv_n\| \\
 &\leq \|v_n - p\| + \delta\|p - v_n\| + L\|p - Tp\| \\
 &= (1+\delta)\|v_n - p\| + L\|p - Tp\|
 \end{aligned} \tag{25}$$

olup buradan

$$\begin{aligned}
 \|v_n - p\| &= \|(1-c_n)u_n + c_nTu_n - p\| \leq (1-c_n)\|u_n - p\| + c_n\|p - Tu_n\| \\
 &\leq (1-c_n)\|u_n - p\| + c_n\delta\|u_n - p\| + c_nL\|p - Tp\|
 \end{aligned} \tag{26}$$

elde edilen eşitsizlik 25) de yerine yazılırsa

$$\begin{aligned}
 \|v_n - Tv_n\| &= \|v_n - p + p - Tv_n\| \leq \|v_n - p\| + \|p - Tv_n\| \\
 &\leq \|v_n - p\| + \delta\|p - v_n\| + L\|p - Tp\| \\
 &= (1+\delta)\left[ (1-c_n)\|u_n - p\| + c_n\delta\|u_n - p\| + c_nL\|p - Tp\| \right] + L\|p - Tp\|
 \end{aligned} \tag{27}$$

olur. 21) numaralı eşitsizlik aşağıdaki gibi düzenlenir ise

## YENİ BİR İTERASYON YÖNTEMİ İÇİN YAKINSAKLIK HIZI VE VERİ BAĞLILIĞI

$$\begin{aligned}
 \|u_{n+1} - x_{n+1}\| &\leq \frac{(1-b_n)}{k} \delta \|u_n - x_n\| + \delta \frac{(k-1)(1-b_n)}{k} \|u_n - v_n\| + \left(1 - \frac{(1-b_n)}{k}\right) \delta \|v_n - y_n\| \\
 &\quad + \frac{(1-b_n)}{k} L \|u_n - Tu_n\| + \left(1 - \frac{(1-b_n)}{k}\right) L \|v_n - Tv_n\| \\
 &\leq \left(1 - \frac{(1-\delta)}{k} b_n\right) \|u_n - x_n\| + \delta \frac{(k-1)(1-b_n)}{k} c_n \|u_n - Tu_n\| \\
 &\quad + \left(1 - \frac{(1-b_n)}{k}\right) \delta \left[ \frac{(1-c_n)(k-1)}{k} + L \left(1 - \frac{(1-c_n)}{k}\right) \right] \|u_n - Tu_n\| \\
 &\quad + \frac{(1-b_n)}{k} L \|u_n - Tu_n\| + \left(1 - \frac{(1-b_n)}{k}\right) L \|v_n - Tv_n\|
 \end{aligned} \tag{28}$$

elde edilir. Bu eşitsizlikten

$$\begin{aligned}
 \|u_{n+1} - x_{n+1}\| &\leq \left(1 - \frac{(1-\delta)}{k} b_n\right) \|u_n - x_n\| \\
 &\quad + \left\{ \begin{array}{l} \delta \frac{(k-1)(1-b_n)}{k} c_n + \frac{(1-b_n)}{k} L \\ + \left(1 - \frac{(1-b_n)}{k}\right) \delta \left[ \frac{(1-c_n)(k-1)}{k} + L \left(1 - \frac{(1-c_n)}{k}\right) \right] \end{array} \right\} \|u_n - Tu_n\| \\
 &\quad + \left(1 - \frac{(1-b_n)}{k}\right) L \|v_n - Tv_n\|
 \end{aligned} \tag{29}$$

yazılır.

$$\begin{aligned}
 \mu_n &= \left(1 - \frac{(1-\delta)}{k} b_n\right) \in (0,1) \\
 m_n &= \|u_n - x_n\| \\
 t_n &= \left\{ \begin{array}{l} \delta \frac{(k-1)(1-b_n)}{k} c_n + \frac{(1-b_n)}{k} L \\ + \left(1 - \frac{(1-b_n)}{k}\right) \delta \left[ \frac{(1-c_n)(k-1)}{k} + L \left(1 - \frac{(1-c_n)}{k}\right) \right] \end{array} \right\} \|u_n - Tu_n\| \\
 &\quad + \left(1 - \frac{(1-b_n)}{k}\right) L \|v_n - Tv_n\|
 \end{aligned}$$

şeklinde seçilip  $\lim_{n \rightarrow \infty} \|u_n - Tu_n\| = 0$  ve  $\lim_{n \rightarrow \infty} \|v_n - Tv_n\| = 0$  olduğu kullanılırsa  $t_n \rightarrow 0$  elde edilir. Dolayısıyla 1.6. Lemmanın sonucu olarak  $n \rightarrow \infty$  için  $m_n = \|u_n - x_n\| \rightarrow 0$  elde edilir.

Sonuç olarak  $n \rightarrow \infty$  için

$$\|u_{n+1} - x_{n+1}\| \rightarrow 0$$

yazılabilir.



## YENİ BİR İTERASYON YÖNTEMİ İÇİN YAKINSAKLIK HIZI VE VERİ BAĞLILIĞI

ii)  $\Rightarrow$  i) İspatın bu kısmı yukarıdaki işlemlere benzer şekilde elde edilir.

### 2.3. Teorem (Yakınsaklık Hızı)

$B$  bir Banach uzayı ve  $E$ ,  $B$  nin boştan farklı, kapalı, konveks bir alt kümesi ve  $T : E \rightarrow E$  4) ile verilen eşitsizliğini sağlayan  $p$ 'nin tek sabit noktası olduğu zayıf büzülme dönüşümü olsun.

Ayrıca  $\{b_n\}_{n=1}^{\infty}$  ise her  $n \in \mathbb{N}$  için  $b_1 \leq b_n \leq 1$ ,  $\sum_{n=1}^{\infty} b_n = \infty$  ve  $b_n \in [0,1]$  koşullarını sağlayan bir reel sayı dizisi olsun.  $x_0, u_0 \in E$  başlangıç koşulları verilsin. Sırasıyla 5) ve 12) ile gösterilen  $\{x_n\}_{n=1}^{\infty}$  ve  $\{u_n\}_{n=1}^{\infty}$  iterasyon dizilerini göz önüne alalım. Bu durumda  $\{x_n\}_{n=1}^{\infty}$  dizisi  $p$  sabit noktasına  $\{u_n\}_{n=1}^{\infty}$  den daha hızlı yakınsar.

**İspat:**

5) ve 12) ile verilen  $\{x_n\}_{n=1}^{\infty}$  ve  $\{u_n\}_{n=1}^{\infty}$  iterasyon dizileri için

$$\begin{aligned} \|x_{n+1} - p\| &\leq \delta^{n+1} \left( 1 + \frac{(1-b_1)(1-\delta)}{k\delta} \right)^{n+1} \|x_0 - p\| \\ \|u_{n+1} - p\| &\leq (1-b_1(1-\delta))^{n+1} \|u_0 - p\| \end{aligned} \quad (30)$$

yazılabilir.

$$\begin{aligned} t_n &= \delta^{n+1} \left( 1 + \frac{(1-b_1)(1-\delta)}{k\delta} \right)^{n+1} \|x_0 - p\| \\ r_n &= (1-b_1(1-\delta))^{n+1} \|u_0 - p\| \end{aligned} \quad (31)$$

şeklinde seçelim. Bu durumda

$$w_n = \frac{t_n}{r_n} = \frac{\delta^{n+1} \left( 1 + \frac{(1-b_1)(1-\delta)}{k\delta} \right)^{n+1} \|x_0 - p\|}{(1-b_1(1-\delta))^{n+1} \|u_0 - p\|} \quad (32)$$

ve

$$\begin{aligned} b_1 &\leq b_n \leq 1 \\ -b_n &\leq -b_1 \\ -b_n(1-\delta) &\leq -b_1(1-\delta) \\ 1-b_n(1-\delta) &\leq 1-b_1(1-\delta) \end{aligned} \quad (33)$$

elde edilir.

## YENİ BİR İTERASYON YÖNTEMİ İÇİN YAKINSAKLIK HIZI VE VERİ BAĞLILIĞI

$$\begin{aligned} \delta \left( 1 + \frac{(1-b_1)(1-\delta)}{k\delta} \right) &= \delta + \frac{(1-b_1)(1-\delta)}{k} \\ &< \delta + (1-b_1)(1-\delta) = \delta + 1 - \delta - b_1 + \delta b_1 \\ &= 1 - b_1(1-\delta) \end{aligned} \quad (34)$$

olur. Yani

$$\delta \left( 1 + \frac{(1-b_1)(1-\delta)}{k\delta} \right) < 1 - b_1(1-\delta) \quad (35)$$

olduğu görülür. Bu da  $\lim_{n \rightarrow \infty} w_n = 0$  olduğunu gösterir. 1.5. Tanım gereği  $\{x_n\}_{n=1}^{\infty}$  dizisinin yakınsaması  $\{u_n\}_{n=1}^{\infty}$  dizisinin yakınsamasından daha hızlıdır.

Yukarıdaki teoremin bir uygulaması amacıyla aynı dönüşüm baz alınarak, 5) ile verilen iterasyon ile 12) ile verilen iterasyon dizilerinin yakınsaklık hızlarının nümerik olarak karşılaştırılması aşağıdaki örnek üzerinde gösterilmiştir.

### 2.4. Örnek

$B = ]$  ve  $E = [0,1]$  olsun ve her  $x \in E$  için  $T : E \rightarrow E$  operatörü

$$Tx = x^2(\cos x - \sin x)$$

şeklinde tanımlasın.  $\delta \in (0.29,1)$  olmak üzere  $T'$ 'nin  $p = 0$  şeklinde tek bir sabit noktaya sahip bir zayıf büzülme dönüşümü olduğu kolayca hesaplanabilir.

Başlangıç noktasını  $x_0 = 0,99$  şeklinde ve  $b_n = \frac{1}{4}$ ,  $k=150$ ,  $c_n = \frac{3}{4}$  olarak seçelim.

Aşağıdaki verilen tablo ve grafik 12) ile verilen iterasyon yönteminin 5) ile verilen iterasyon yönteminden daha hızlı olduğunu göstermektedir:

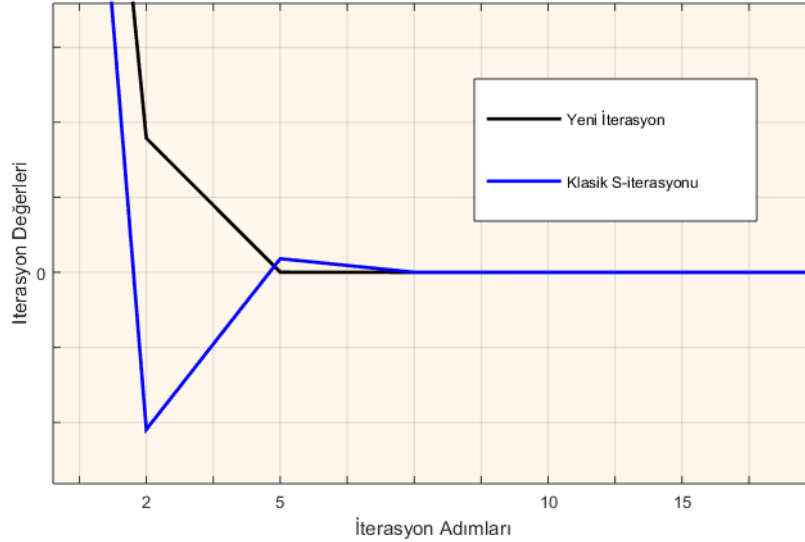
**Tablo 1: Yakınsaklık Hızlarının Karşılaştırılması**

Adım Sayısı	12) İle Verilen İtersayon Yöntemi	5) İle Verilen İtersayon Yöntemi
1	0,9900000000000000	0,9900000000000000
2	0,08933480689057	-0,10469656328026
3	0,00009705586893	0,00908131663436
4	0,00000000004764	0,00006403317173
5	0,00000000000000	0,00000000320318
6	0,00000000000000	0,00000000000000

## YENİ BİR İTERASYON YÖNTEMİ İÇİN YAKINSAKLIK HIZI VE VERİ BAĞLILIĞI

Yukarıdaki tablodan görülmektedir ki 5) ile verilen iterasyon yöntemi 6. adımda sabit noktaya yakınsarken 12) ile verilen iterasyon yöntemi 5. adımda yakınsamaktadır. Bu durumu grafik üzerinde aşağıdaki gibi gösterebiliriz:

**Grafik 1: 5) ile verilen iterasyon ile 12) ile verilen iterasyonun yakınsaklık hızlarının karşılaştırılması**



### 2.5. Teorem (Veri Bağlılığı)

$B$  bir Banach uzayı ve  $E$ ,  $B$  nin boştan farklı, kapalı, konveks bir alt kümesi  $T, S : E \rightarrow E$ , 4) ile verilen eşitsizliği sağlayan zayıf büzülme dönüşümleri olsun.  $q$  sabit noktasına sahip  $S$  dönüşümü,  $p$  sabit noktasına sahip  $T$  nin yaklaşım operatörü olsun.  $T$  operatörü için 12) ile verilen iterasyon yönteminden elde edilen dizi  $\{x_n\}_{n=1}^{\infty}$  ile gösterilsin.  $S$  dönüşümü için aşağıda verilen iterasyon dizisi  $\{u_n\}_{n=1}^{\infty}$  olsun:

$$\begin{cases} u_{n+1} = \frac{(1-b_n)}{k} S u_n + \left(1 - \frac{(1-b_n)}{k}\right) S v_n \\ v_n = \frac{(1-c_n)}{k} u_n + \left(1 - \frac{(1-c_n)}{k}\right) S u_n \end{cases} \quad (36)$$

şeklinde verilsin. Burada her  $n \in \mathbb{N}$  için  $\{b_n\}_{n=1}^{\infty}, \{c_n\}_{n=1}^{\infty} \in [0,1]$  ve  $\frac{1}{2} \leq \frac{b_n}{k}$  şartını sağlayan reel sayı dizileri olsun. Eğer  $n \rightarrow \infty$  için  $u_n \rightarrow q$  ve  $Tp = p$  ve  $Sq = q$  ise bu durumda

$$\|p - q\| \leq \frac{4\varepsilon}{1-\delta} \quad (37)$$

eşitsizliği geçerlidir.

**İspat**

## YENİ BİR İTERASYON YÖNTEMİ İÇİN YAKINSAKLIK HIZI VE VERİ BAĞLILIĞI

1.8. Tanım ve sırasıyla 5) iterasyon yöntemi ve 12) ile verilen iterasyon yöntemi kullanılarak  $x_0, u_0 \in E$  için

$$\begin{aligned}
 \|x_{n+1} - u_{n+1}\| &\leq \left\| \frac{(1-b_n)}{k}Tx_n + \left(1 - \frac{(1-b_n)}{k}\right)Ty_n - \frac{(1-b_n)}{k}Su_n - \left(1 - \frac{(1-b_n)}{k}\right)Sv_n \right\| \\
 &\leq \frac{(1-b_n)}{k}\|Tx_n - Su_n\| + \left(1 - \frac{(1-b_n)}{k}\right)\|Ty_n - Sv_n\| \\
 &\leq \frac{(1-b_n)}{k}\|Tx_n - Tu_n\| + \frac{(1-b_n)}{k}\|Tu_n - Su_n\| \\
 &\quad + \left(1 - \frac{(1-b_n)}{k}\right)\|Ty_n - Tv_n\| + \left(1 - \frac{(1-b_n)}{k}\right)\|Tv_n - Sv_n\| \\
 &\leq \frac{(1-\alpha_n)}{k}\delta\|x_n - u_n\| + \frac{(1-\alpha_n)}{k}L\|x_n - Tx_n\| + \varepsilon \\
 &\quad + \left(1 - \frac{(1-\alpha_n)}{k}\right)\delta\|y_n - v_n\| + \left(1 - \frac{(1-\alpha_n)}{k}\right)L\|y_n - Ty_n\|
 \end{aligned} \tag{38}$$

yazılabilir. Benzer şekilde

$$\begin{aligned}
 \|y_n - v_n\| &= \left\| \frac{(1-c_n)}{k}x_n + \left(1 - \frac{(1-c_n)}{k}\right)Tx_n - \frac{(1-c_n)}{k}u_n - \left(1 - \frac{(1-c_n)}{k}\right)Su_n \right\| \\
 &\leq \frac{(1-c_n)}{k}\|x_n - u_n\| + \left(1 - \frac{(1-c_n)}{k}\right)\|Tx_n - Su_n\| \\
 &\leq \left[ \frac{(1-c_n)}{k} + \left(1 - \frac{(1-c_n)}{k}\right)\delta \right] \|x_n - u_n\| \\
 &\quad + L \left(1 - \frac{(1-c_n)}{k}\right) \|x_n - Tx_n\| + \left(1 - \frac{(1-c_n)}{k}\right)\varepsilon
 \end{aligned} \tag{39}$$

olur.  $n \rightarrow \infty$  için  $\|x_n - Tx_n\| \rightarrow 0$  ve  $\|y_n - Ty_n\| \rightarrow 0$  olduğu 24) eşitsizliğindeki yaklaşıma benzer şekilde hesaplanarak gösterilebilir.  $1 - \frac{b_n}{k} \leq \frac{b_n}{k}$  ve  $\left(1 - \frac{(1-c_n)}{k}\right) \leq 1$  olduğu kullanılarak gerekli düzenlemeler yapıldıktan sonra 39) eşitsizliği 38) eşitsizliğinde yerine yazılırsa

$$\begin{aligned}
 \|x_{n+1} - u_{n+1}\| &\leq \left(1 - \frac{b_n(1-\delta)}{k}\right)\|x_n - u_n\| + \frac{(1-b_n)}{k}L\|x_n - Tx_n\| \\
 &\quad + \left(1 - \frac{(1-b_n)}{k}\right)\delta L \left(1 - \frac{(1-c_n)}{k}\right)\|x_n - Tx_n\| \\
 &\quad + \left(1 - \frac{(1-b_n)}{k}\right)L\|y_n - Ty_n\| + 2\varepsilon
 \end{aligned} \tag{40}$$

## YENİ BİR İTERASYON YÖNTEMİ İÇİN YAKINSAKLIK HIZI VE VERİ BAĞLILIĞI

eşitsizliğine ulaşılır. Son olarak

$$\begin{aligned} \|x_{n+1} - u_{n+1}\| &\leq \left(1 - \frac{b_n(1-\delta)}{k}\right) \|x_n - u_n\| + \frac{(1-b_n)}{k} L \|x_n - Tx_n\| \\ &+ \left(1 - \frac{(1-b_n)}{k}\right) \delta L \left(1 - \frac{(1-c_n)}{k}\right) \|x_n - Tx_n\| \\ &+ \left(1 - \frac{(1-b_n)}{k}\right) L \|y_n - Ty_n\| + 4 \frac{b_n(1-\delta)}{k(1-\delta)} \varepsilon \end{aligned} \quad (41)$$

elde edilir.

$$\begin{aligned} m_n &= \|x_n - u_n\| \\ \mu_n &= \frac{b_n}{k}(1-\delta) \\ t_n &= 4 \frac{\varepsilon}{(1-\delta)} \end{aligned} \quad (42)$$

olarak seçilirse 1.7. Lemma dan

$$\begin{aligned} 0 &\leq \limsup_{n \rightarrow \infty} \|x_n - u_n\| \\ &\leq \limsup_{n \rightarrow \infty} \left\{ \frac{4\varepsilon}{(1-\delta)} \right\} \\ &= \frac{4\varepsilon}{(1-\delta)} \end{aligned} \quad (43)$$

yazılabilir. 2.1. Teorem den  $x_n \rightarrow p$  olduğu açıktır. Ayrıca hipotez kullanılarak

$$\|p - q\| \leq \frac{4\varepsilon}{1-\delta} \quad (44)$$

elde edilir.

Aşağıda verilen örnekte yukarıda ispatlanan veri bağıllığı sonucu irdelenecektir:

### 2.6. Örnek

$B = \mathbb{I}$  olmak üzere  $E = [0,1]$  kümesi üzerinde  $d(x, y) = |x - y|$  standart metriği tanımlı olsun.  $\forall x \in E$  için  $T : E \rightarrow E$  operatörü

$$Tx = \frac{e^x \cos x}{10}$$

şeklinde tanımlasın.  $\delta \in [0,1)$  olmak üzere  $T$ 'nin 4) şartını sağlayan zayıf büzülme dönüşümü olduğu ve  $p = 0,111057499748482$  şeklinde tek bir sabit noktaya sahip olduğu kolayca hesaplanabilir.

## YENİ BİR İTERASYON YÖNTEMİ İÇİN YAKINSAKLIK HIZI VE VERİ BAĞLILIĞI

$S : E \rightarrow E$  operatörü,

$$Sx = \frac{1}{10} + \frac{(x-0.003)}{10} - \frac{(x-0.002)^3}{30} - \frac{(x+0.07)^4}{60}$$

şeklinde tanımlasın. Wolfram Mathematica 9 programı kullanılarak

$$\max_{x \in E} |T - S| = 0.002021$$

elde edilir. Burada her  $x \in E$  ve  $\varepsilon=0.002021$  için

$$|Tx - Sx| \leq 0.002021$$

olduğundan 1.8. gereği  $S, T$ 'nin bir yaklaşım operatörüdür.

Ayrıca  $S$  dönüşümünün  $E = [0,1]$  kümesindeki sabit noktası  $q = 0.11070500822672$  dir. Dolayısıyla iki sabit nokta arasındaki fark

$$|p - q| = 0.000352491521762$$

olur. 12) ile verilen iterasyon yöntemi her  $n \in \mathbb{N}$  için  $\delta = [0.1, 1)$ ,  $b_n = \frac{1}{4}$ ,  $k=150$ ,  $c_n = \frac{3}{4}$  seçilip

$$Su = \frac{1}{10} + \frac{(u-0.003)}{10} - \frac{(u-0.002)^3}{30} - \frac{(u+0.07)^4}{60}, \quad 0 \leq u \leq 1 \text{ için yeniden yazılırsa}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} u_{n+1} = \frac{\left(1 - \frac{1}{4}\right)}{150} \left( \frac{1}{10} + \frac{(u_n - 0.003)}{10} - \frac{(u_n - 0.002)^3}{30} - \frac{(u_n + 0.007)^4}{60} \right) \\ \quad + \left( 1 - \frac{\left(1 - \frac{1}{4}\right)}{150} \right) \left( \frac{1}{10} + \frac{(v_n - 0.003)}{10} - \frac{(v_n - 0.002)^3}{30} - \frac{(v_n + 0.007)^4}{60} \right) \\ v_n = \frac{\left(1 - \frac{3}{4}\right)}{150} u_n + \left( 1 - \frac{\left(1 - \frac{3}{4}\right)}{k} \right) \left( \frac{1}{10} + \frac{(u_n - 0.003)}{10} - \frac{(u_n - 0.002)^3}{30} - \frac{(u_n + 0.007)^4}{60} \right) \end{array} \right. \quad (45)$$

elde edilir. Bu iterasyondan elde edilen  $\{u_n\}_{n=0}^{\infty}$  dizisinin  $q = 0.11070500822672$  noktasına yakınsadığı MATLAB R2015a programı kullanılarak gösterilebilir. Aşağıdaki tablo  $\{u_n\}_{n=0}^{\infty}$  dizisinin  $u_0 = 1$  başlangıç noktası için bu sabit noktaya yakınsamasını göstermektedir:

# YENİ BİR İTERASYON YÖNTEMİ İÇİN YAKINSAKLIK HIZI VE VERİ BAĞLILIĞI

**Tablo 2: 45) ile verilen iterasyon yönteminin yakınsaklığı**

İterasyon Adımları	İterasyon
1	1
2	0,11428191039568
3	0,11074168756214
4	0,11070538456961
5	0,11070501208816
6	0,11070500826634
7	0,11070500822713
8	0,11070500822673
9	0,11070500822672

Dolayısıyla aşağıdaki eşitsizliği yazabiliriz:

$$|p - q| \leq \frac{4(0.002021)}{1 - 0.1} = 0.008982$$

## 3. SONUÇLAR

Bu çalışmada literatürde bulunan iterasyon yöntemlerinin yeni bir yaklaşımla kontrol dizileri değiştirilerek daha da hızlandırılabilceği gösterilmiştir. Yeni iterasyon yöntemi için veri bağıllığı sonucu elde edilmiş ve bu sonuçları destekleyen aşık olmayan sayısal örnekler MATHEMATİCA 9 ve MATLAB R2015a gibi programlar kullanılarak verilmiştir.

## 4. KAYNAKÇA

Agarwal, RP, O'Regan, D., Sahu, DR.(2007). Iterative construction of fixed points of nearly asymptotically nonexpansive mappings. *J. Nonlinear Convex Anal.* 8(1), 61-79.

Atalan, Y.,(2018). Yeni Bir İterasyon Yöntemi İçin Hemen-Hemen Büzülme Dönüşümleri Altında Bazı Sabit Nokta Teoremleri. *Marmara Fen Bilimleri Dergisi*, 30(3), 276-285.

Atalan, Y. (2019). On Numerical Approach to The Rate of Convergence and Data Dependence Results for a New Iterative Scheme. *Konuralp Journal of Mathematics*, 7 (1) (2019) 97-106.

Berinde, V., (2003). On the approximation of fixed points of weak contractive mappings. *Carpathian J. Math*, 19: 7-22.

Berinde, V., (2004). Picard iteration converges faster than Mann iteration for a class of quasi-contractive operators, *Fixed Point Theory Appl.* 2014 :1.

Berinde, V., (2007). *Iterative Approximation of Fixed Points*, Springer, Berlin.

Chifu, C. ve Petruşel, G., (2007). Existence and data dependence of fixed points and strict fixed points for contractive-type multivalued operators. *Fixed Point Theory and Applications*.

Chugh, R. ve Kumar, V., (2012). Data dependence of Noor and SP iterative schemes when dealing with quasi-contractive operators. *International Journal of Computer Applications*, 40: 41-46.

Dogan K.,(2018). Daha Hızlı Mann Sabit Nokta Yinelemesi Uzerine Bir Çalışma, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, Vol:18, No:3 (2018), 852-860.

Gürsoy, F. ve Karakaya, V., (2014). A Picard-S hybrid type iteration method for solving a differential equation with retarded argument. *arXiv preprint arXiv:1403.2546*.

Karahan, I. ve Özdemir, M., (2013). A general iterative method for approximation of fixed points and their applications. *Advances in Fixed Point Theory*, 3, 510-526.

## YENİ BİR İTERASYON YÖNTEMİ İÇİN YAKINSAKLIK HIZI VE VERİ BAĞLILIĞI

Karakaya, V., Atalan, Y., Dogan, K., & Bouzara, N. E. H. (2017). Some fixed point results for a new three steps iteration process in Banach spaces. *Fixed Point Theory*, 18(2), 625-640.

Karakaya, V. Gürsoy, F., ve Ertürk, M., (2016). Some convergence and data dependence results for various fixed point iterative methods. *Kuwait J. Sci.* 43 (1) : 112-128.

Olatinwo, M.O., (2010). On The Continuous Dependence of The Fixed Points for  $(\varphi, \psi)$ -Contractive-Type Operators. *Kragujevac Journal of Mathematics*, 34: 91-102.

Özdemir, M. ve Akbulut, S., (2006). On the equivalence of some fixed point iterations. *Kyungpook Math Journal*, 46: 211-217.

Puengrattana, W. ve Suantai, S., (2012). Comparison of the Rate of Convergence of Various Iterative Methods for the Class of Weak Contractions in Banach Spaces. *Thai Journal of Mathematics*, 11 (1): 217-226.

Picard, E., (1890). Memoire sur la theorie des equations aux derivees partielles et la methode des approximations successives. *J. Math. Pures Appl.* Vol. 6, No. 4, pp. 145-210.

Rhoades, B. ve Soltuz, S.M., (2003). On the equivalence of Mann and Ishikawa iteration methods. *International Journal of Mathematics and Mathematical Sciences*, 2003: 451-459.

Rus, I.A. Petruşel, A. ve Sîntămărian, A., (2003). Data dependence of the fixed point set of some multivalued weakly Picard operators. *Nonlinear Analysis: Theory, Methods & Applications*, 52: 1947-1959.

Şoltuz, S.M., (2001). Data dependence for Mann iteration. *Octogon Mathematical Magazine*, 9: 825-828.

Şoltuz, S.M., Grosan, T., (2008). Data dependence for Ishikawa iteration when dealing with contractive like operators, *Fixed Point Theory Appl.* Vol:2008, No:1, 1-7.

Weng, X., (1991). Fixed point iteration for local strictly pseudocontractive mapping, *Proc. Amer. Math. Soc.* Vol:113, No: 3, 727-731.



# **KOBALT (II)-İZOFİTALAT İÇEREN BİR BOYUTLU POLİMERİN SENTEZİ, YAPISAL VE SPEKTRAL OLARAK İNCELENMESİ**

**Tuğba Aycan<sup>1</sup> \*, Hümevra Paşaoğlu<sup>2</sup>**

<sup>1,2</sup> Sinop Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Sinop, Türkiye

taycan@sinop.edu.tr

\* Sorumlu Yazar

## **1. GİRİŞ**

Karboksilik asitler yapısal olarak karbon-oksijen çift bağı ile OH grubunun bağlandığı karbonil grupları tarafından karakterize edilir (Şekil 1). Karboksilik asitlerde, karbon-oksijen çift bağı, tek bağı ve oksijen-hidrojen bağına sahip üç polar bağı vardır, çift bağı bir  $\pi$ -bağ elektrona sahiptir ve her bir oksijen üzerinde iki paylaşılmamış elektron çifti vardır bu nedenle çok fonksiyonel gruplardır.



**Şekil 1: Karboksilik asitin açık yapısı**

Karboksilik asit türevlerinde hidrokarbon grubunun alkil (R) veya aril (Ar) olmasına göre "aromatik karboksilik asit türevleri" veya "alifatik karboksilik asit türevleri" olarak ifade edilirler. Alifatik karboksilik asitler ve türevleri organik bileşiklerin geniş bir alanını kapsar. Bu asitler petrokimya, polimer kimyası, farmakoloji, yiyecek endüstrisi, deterjan üretimi, bitki ilacı, böcek ilacı gibi endüstrinin çeşitli alanlarında kullanılmaktadır. Ayrıca, temel yağlar, mumlar, reçine gibi doğada da bulunmaktadır ve metabolizmanın çalışması sırasında canlı organizmalar tarafından yoğun olarak üretilmektedir (Golovanov & Zhenodarova, 2006). Benzoik asit (1-benzenkarboksilik asit, BA), izofitalik asit (1,3-benzenkarboksilik asit, IA), trimesik asit (1,3,5-benzenkarboksilik asit, TMA) gibi aromatik karboksilik asitler ise periferikal karboksilik asitler (COOH) ve bir merkez fenil halkasından oluşur. 1 boyutlu bant ve şeritler, 2 boyutlu ağlar veya 3 boyutlu kristalleri gibi supramoleküler bileşikler ve kristal mühendisliğinde örnek kontrol birimleri olarak kullanılır. Aromatik karboksilik asitler ve onların metal kompleksleri çeşitli moleküler nano- yapıların yapı taşlarını oluşturur. Merkez yapı motifleri, metal iyon/ligant koordinasyonu ve hidrojen bağına sahiptir (Han, Sakamoto, Terasaki, Li, & Che, 2007).

Karboksilat anyonlar geçiş metal elementleriyle hazırlanan monomerik, dimerik ve polimerik yapılarda köprü ligant görevi görmektedirler. Diğer köprü ligantlar gibi karboksilat anyonlar bu bileşiklerin temel özelliklerini belirlemektedirler. Karboksilat iyonları farklı bağlanma modlarına sahiptirler. Karboksilik asitler iyonize olmamış karboksil gruplarını muhafaza edip metal atomlarına tek dişli bağlanabilmekte ve dolayısıyla da moleküller arası hidrojen bağlarının oluşumuna olanak

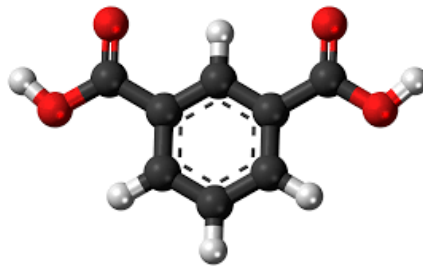
## KOBALT (II)-İZOFİTALAT İÇEREN BİR BOYUTLU POLİMERİN SENTEZİ, YAPISAL VE SPEKTRAL OLARAK İNCELENMESİ

sağlamaktadır. Bu olay, geçiş metal elementleriyle hazırlanan polimerik ve dimerik bileşikler supramoleküler yapılarda temel birimler olarak davranmaktadır. Polimerik ve dimerik komplekslerin oluşumu ve kararlılığı, fiziksel ve kimyasal özellikleri ve ayrıca supramoleküler sistemlerin oluşumuna olanak sağlaması, karboksilik asitin gücü ve karboksilat iyonunun verici ve pi-alıcı gücü gibi karakteristik özelliklerine bağlıdır. Bu özellikler -R grubunun yapısından da etkilenmektedir (Panina, Belyaev, & Simanova, 2002).

Geçiş metalleri ve organik ligantlar kullanılarak elde edilen metal-supramoleküler örnekler, yapısal çeşitlilikleri ve fonksiyonel malzemeler olarak potansiyel uygulama alanına sahip olmalarından ötürü yaygın olarak incelenmektedir (Liu, Hu, Robertson, & Guiver, 2008). Karboksilat gruplarıyla birleştirilen farklı metal merkezli bileşiklerin yapıları ve özellikleri günümüzde yoğun biçimde çalışılmaktadır. Çünkü bu bileşikler, köprülü sistemlerde geçiş ve nadir toprak iyonları arasında manyetik etkileşimler göstermekte ve yüksek sıcaklık-süperiletkenlerin elde edilmesinde potansiyel olarak kullanılabilir (Zou et al., 2004).

Karboksilik asit ve geçiş metal kompleksleri, endüstride birçok alanda kullanıldığından büyük ölçüde üretilmekte, ayrıca yeni bileşiklerin sentezlenmesi, yapı ve özelliklerinin aydınlatılması yönündeki çalışmalar sürdürülmektedir (Smith, 1966). Karboksilik asitler ve türevleri ilaç endüstrisinde anti-bakteriyel, anti-viral ve anti-tümör gibi tedavilerin uygulamaları için katalizör veya nano-malzemelerin ön maddeleri olarak çalışılmakta ve kozmetik alanında da kullanılmaktadır (Feng & Xu, 2001; Férey, 2001). Ayrıca karboksilik asitlerin türevi olan benzoik asit ve onun tuzları mantar, mayalar ve çeşitli bakteri üremesini engellemek için yiyecek koruyucu maddeleri olarak yiyecek endüstrisinde uzun zamandır kullanılmaktadır (Hong, Liang, & Liu, 2009).

İzofitalik asit aynı zamanda 1,3-benzendikarboksilik asit, m-fitalik asit ve m-benzendikarboksilik asit olarak da isimlendirilir. İzofitalik asit benzen halkası üzerinde 1 ve 3 nolu karbonlarda karboksil gruplarının koordine olmasıyla oluşur (Şekil 2). İzofitalik asit (IPA),  $C_6H_4(CO_2H)_2$  formülü ile toksik olmayan bir organik bileşiktir. Bu renksiz katı fitalik ve terefitalik asitin izomeridir. Bu aromatik dikarboksilik asitler ticari açıdan önemli polimerlere öncü olarak kullanılır. 1,3-benzenkarboksilik asit fitalik asitin meta formudur. İzofitalik asitin genel özellikleri Tablo 1'de verilmiştir.



Şekil 2: İzofitalik asitin moleküler yapısı

Tablo 1: İzofitalik asitin yapısal özellikleri

Molekül Formülü	$C_8H_6O_4$
Molekül Ağırlığı (g/mol)	166.13
Sistemik Adlandırma	İzofitalik asit
Fiziksel Durumu	Beyaz toz
Çözünürlük	Alkol ve suda çok az çözünür

Su, alkol ve asetik asit içinde az çözünür. İzofitalik asit, deniz otomotiv ve korozyona dayanıklı borular ve tanklar gibi ürünler için FRP (fiberglas gelişmiş plastik) piyasalarında önemli bir bileşendir. Saflaştırılmış izofitalik asit içeren polyesterler ev aletleri, otomobiller, alüminyum dış kaplama ve metal büro mobilyaları için endüstriyel uygulamalarında da yaygın olarak kullanılmaktadır (Roach, 1988).

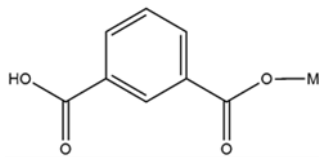
## KOBALT (II)-İZOFİTALAT İÇEREN BİR BOYUTLU POLİMERİN SENTEZİ, YAPISAL VE SPEKTRAL OLARAK İNCELENMESİ

İzofitalik asit,

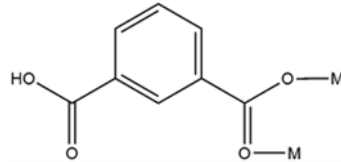
(a) daha büyük boyutlarda yapılar üretebilen çoklu koordinasyona sahiptir

(b) tamamen veya kısmen protonlanabilir iki karboksil grubuna sahiptir ve böylece asitliğe bağlı koordinasyon modlarıyla sonuçlanır

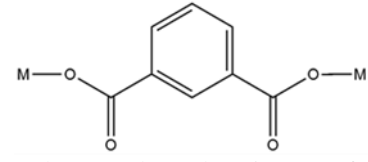
(c) protonlanmış karboksil grubun varlığı nedeniyle sadece hidrojen alıcı değil verici olarak da davranır



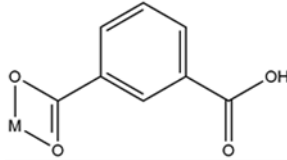
1a (Nie, Lu, Chen, & Yang, 2009)



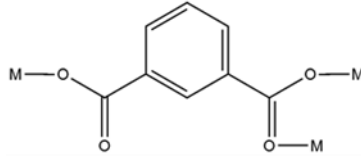
2a (Johnston et al., 2010)



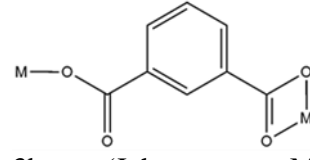
2b (Al-Hashemi, Safari, Amani, Amani, & Khavasi, 2010)



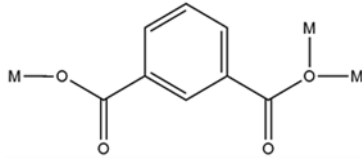
2c



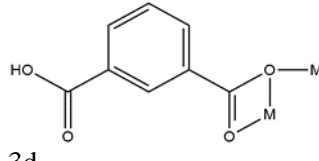
3a (Braverman, Szymanski, Supkowski, & LaDuca, 2009)



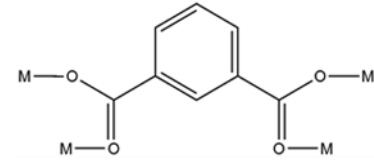
3b (Johnston, Martin, Supkowski, & LaDuca, 2008)



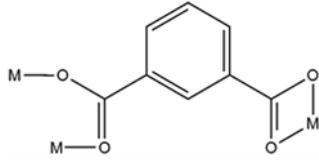
3c (L.-P. Zhang, Wan, & Jin, 2003)



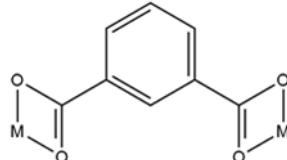
3d



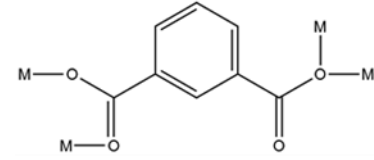
4a (Che et al., 2009)



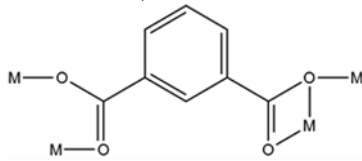
4b (Chen, Liu, Lin, Wang, & Gao, 2010)



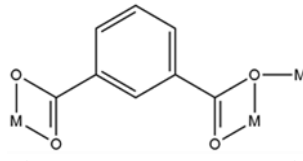
4c (Zhou et al., 2003)



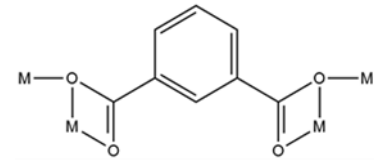
4d (Ma, Chen, Liu, Liao, & Li, 2008)



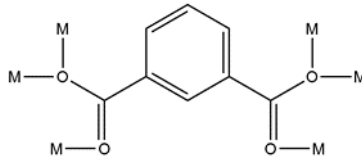
5a (Pochodylo, Wang, & LaDuca, 2011)



5b (Lou, Tao, Wang, Chen, & Ohba, 2014)



6a (Pochodylo et al., 2011)



6b (L.-P. Zhang et al., 2003)

**Şekil 3: İzofitalik asitin en çok gözlenen koordinasyon modları**

(d) bir karboksilatın ucu ile kısa köprüler veya benzen halkası ile uzun köprüler oluşturabilir. Bu nedenlerden dolayı İzofitalik asit ilginç yapıların oluşumuna sebebiyet verir. Literatürde sıklıkla karşılaşılan koordinasyon modları Şekil 3 de verilmektedir.

# KOBALT (II)-İZOFİTALAT İÇEREN BİR BOYUTLU POLİMERİN SENTEZİ, YAPISAL VE SPEKTRAL OLARAK İNCELENMESİ

Çalışmada ilk olarak İzofitalik asitin ( $H_2ipht$ ) isonikotinamit ( $ina$ ) ile  $Co(II)$  kompleksi sentezlendi. Elde edilen tek kristallerin yapısal (XRD) ve spektral (IR ve UV-Vis) analizleri yapıldı. TG, DTG ve TGA eğrileri çizdirilerek termik özellikleri incelendi.

## 2. MATERYAL VE METOD

### 2.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Bileşiklerin sentezlenmesinde kullanılan metal tuzu, izofitalik asit ve isonikotinamit %98 saflık oranına sahip SIGMA ALDRICH marka ticari ürünlerdir.

### 2.2. Metal(II)-izofitalat-isonikotinamit bileşiklerinin sentezi

İzofitalik asit'in sulu çözeltisine (5 mmol, 0.83 g)  $NaOH$ 'in sulu çözeltisi (10 mmol 0.40 g) yavaş yavaş eklendi sonra  $CoSO_4 \cdot 7H_2O$  (2.5 mmol, 0.70 g) metalinin sulu çözeltisi (15 ml) ilk çözeltiliye eklenerek karıştırıldı. En son karışıma isonikotinamit (5 mmol, 0.61 g)'in sulu çözeltisi (15 ml) eklendi. Son çözeltili 25 dk ısıtılıp karıştırılarak süzülde ve sabit  $30^\circ C$  de kristalleşmeye bırakıldı. 2 ay sonunda mor renginde  $[Co_2(ipht)_2(ina)_4]_n$  (1) tek kristalleri elde edildi. Aynı stoikiyometrik oranlar kullanılarak sarı renkli  $[Mn_2(ipht)_2(ina)_2](ina)(H_3PO_4)$  (2) bileşiği toz olarak elde edildi.

### 2.3. X-ışını Kırınım Sistemi

Bu çalışmadaki tüm kristallerin moleküler yapıları tek kristal X-ışını kırınım yöntemiyle deneysel olarak incelenmiştir. Kristallere ait kırınım şiddet verileri, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fizik Bölümü X-ışınları Laboratuvarı bünyesindeki, STOE IPDS 2 difraktometresi ile  $MoK\alpha$  ışınması kullanılarak elde edilmiştir. Veri toplama ve indirgeme süreçlerinde sırasıyla X-AREA (Farrugia, 1999) ve X-RED (Farrugia, 1999) programları kullanılmıştır. Kristal yapılar, direkt yöntemler kullanılarak WinGX (Stoe & Cie, 2002) programı içerisinde bulunan SHELXS-2013 (Sheldrick, 2008) yazılımı yardımıyla çözümlenmiş SHELXL-2014 (Sheldrick, 2008) yazılımı ile arıtılmıştır. Bulunan sonuçlar Ortep-3 (Farrugia, 1997) ve Platon (Spek, 2009) yazılımları kullanılarak görsel hale getirilmiştir.

İncelenen tüm kristallerde çözüm işlemi ile hidrojen dışındaki tüm atomların konumları belirlenmiş ve yapı arıtımına başlanmıştır. Arıtımın ilk aşamasında, atomların konumlarının daha duyarlı hale gelmesi ve eksik atomların belirlenmesi için izotropik arıtım yapılmıştır. Arıtım sonucunda, hidrojen atomları dışında eksik atom olmadığı görülmüş ve anizotropik arıtım yapılmıştır.

### 2.4. FT-IR ve UV-Vis Spektrometresi

İncelenen bileşiklerin IR spektrumları  $KBr$  ile disk yapılarak  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  aralığında Ondokuz Mayıs Üniversitesi Karadeniz İleri Teknolojileri Araştırma Merkezinde (KİTAM) bulunan Bruker Tensor 27 FT-IR spektrometresinde kaydedildi.

Saf su ile hazırlanan sıvı çözeltilerin elektronik soğurma spektrumu;  $190-1100\text{ nm}$  aralığında Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya bölümünde bulunan Thermo Scientific Evolution Array UV-Vis spektrometresiyle kaydedilmiştir.

### 2.5. Termal Analiz ve Elementel Analiz

Termik analiz çalışmalarında, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Karadeniz İleri Teknolojileri Araştırma Merkezinde (KİTAM) bulunan TA Q600 SDT Termik Analiz cihazı kullanıldı. Sentezlenen bileşiklerin TG, DTG ve DTA eğrileri aşağıda belirtilen şartlarda eşzamanlı olarak kaydedildi. Numune miktarı  $5-10\text{ mg}$  kullanılmıştır. Isıtma hızı  $10^\circ C\text{ dak}^{-1}$  dir. Malzemelerin  $20-1000^\circ C$

# KOBALT (II)-İZOFİTALAT İÇEREN BİR BOYUTLU POLİMERİN SENTEZİ, YAPISAL VE SPEKTRAL OLARAK İNCELENMESİ

aralığında azot atmosferinde (20 mL min<sup>-1</sup>) platin potalar kullanılarak sıcaklık değişimleri incelenmiştir. Tüm bileşiklerin elementel analizi ODTÜ araştırma merkezinde yapılmıştır.

## 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 3.1. Metal(II)-İzofitalat-İsonikotinamit Bileşiklerine Ait Çalışmalar

#### 3.1.1. [Co<sub>2</sub>(ipht)<sub>2</sub>(ina)<sub>4</sub>]<sub>n</sub> tek kristalinin yapı tayini

[Co<sub>2</sub>(ipht)<sub>2</sub>(ina)<sub>4</sub>]<sub>n</sub> (H<sub>2</sub>ipht=izofitalik asit ve ina=isonikotinamit karışık ligantlı koordinasyon polimerine ait kristalin verileri, veri toplama ve yapı arıtım verileri Tablo 2’de verilmektedir.

Asimetrik birim formülü [Co<sub>2</sub>(ipht)<sub>2</sub>(ina)<sub>4</sub>]<sub>n</sub> (Şekil 4) olan kristalin yapı analizleri sonucunda elde edilen geometrik parametrelerden iki ipht anyonu iki farklı [Co(ina)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> merkezlerine bağlandığı görülmektedir. Bir ipht ligantı COO grubu ile üç Co(II) atomuna (ikisi Co1 ve biri Co2) köprüleme ve şelat olarak bağlanırken, diğer ipht de aynı şekilde ancak ikisi Co2 ve biri Co1 olacak şekilde bağlanır. Her iki Co atomu, dört üyeli şelat halkaların (Co2-O7-C13-O8) varlığı tarafından getirilen kısıtlamalar nedeniyle aşırı bozulmuş oktahedral çevreye sahiptir (Şekil 5(a)).

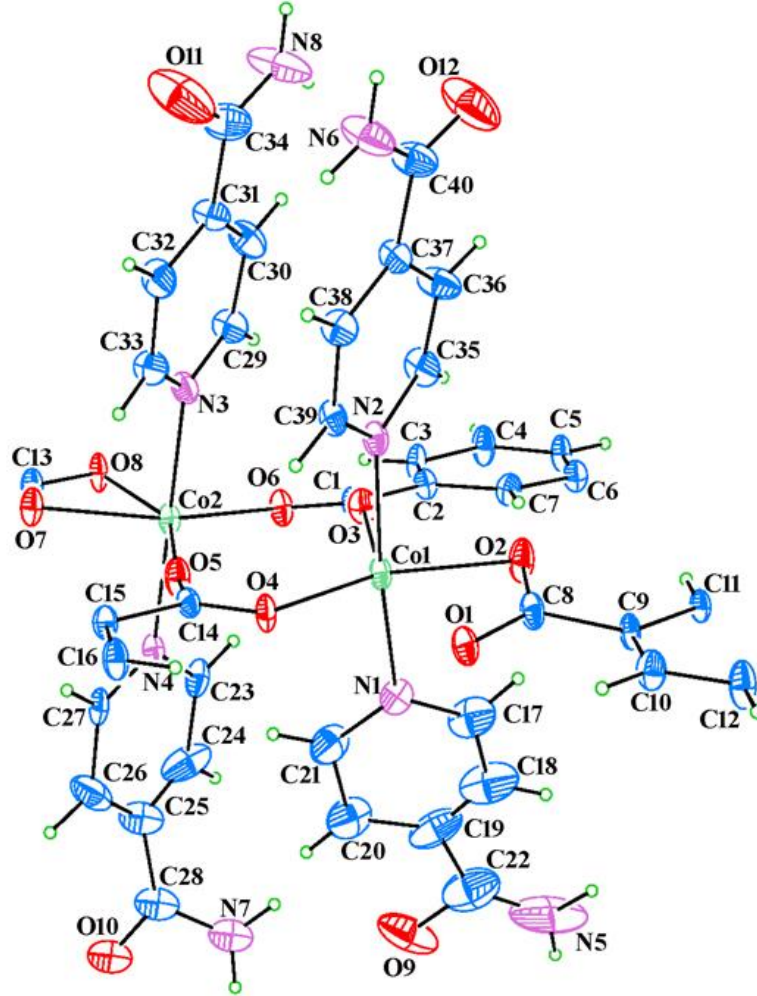
Her iki kobalt katyonunun aşırı bozulmuş oktahedral çevresinin ekvatorial düzlemini üç farklı izofitalik asitin karboksil grupları (O1-O2-O3-O4 ve O5-O6-O7-O8) oluştururken, iki farklı isonikotinamit ligantlarının piridin halkasındaki nitrojen atomları (N1-N2 ve N3-N4) ise oktahedral geometrinin eksensel düzlemini oluşturmaktadır (Şekil 5(a)). Altı koordinatlı *d*<sup>7</sup> konfigürasyonlu iki değerlikli kobalt iyonunun bağ uzunlukları ve bağ açıları Jahn-Teller bozulması ile uyumludur (Tablo 3). Co1-O1 arasındaki en uzun etkileşim 2.310 Å dur. Bu durum ‘genişletilmiş sözde oktahedral’ 5+1 koordinasyon küresi ile sonuçlanır (Johnston et al., 2010). İpht1 (C2-C3-C4-C5-C6-C7) ve ipht2 (C9-C10-C12-C16-C15-C11) nin aromatik halkaları arasındaki torsiyon açısı 6.3(6) dür. İpht1 ve ipht2 ligantlarının şelat uçları ile aromatik halkaları arasındaki dihedral açı ise 0.17° ve -0.36° dir. İkisi arasında büyük bir fark yoktur. Bu durumda iki izofitalat anyonunun benzer şekilde metale koordine olduğunu gösterir.

**Tablo 2:** [Co<sub>2</sub>(ipht)<sub>2</sub>(ina)<sub>4</sub>]<sub>n</sub> kompleksinin kristal verileri, veri toplama ve yapı arıtım verileri

	Kompleks
Deneysel formül	C <sub>40</sub> H <sub>32</sub> N <sub>8</sub> O <sub>12</sub> Co <sub>2</sub>
Molekül ağırlığı	934.60
Kristal sistem	Triklinik
Uzay grubu	P1
Kristal rengi	Kırmızı
Kristal boyutu (mm)	0.11x0.40x0.71
Sıcaklık (K)	293
a, b, c (Å)	9.3508(4), 10.0300(4), 25.1867(14)
α, β, γ (°)	89.290(4), 87.943(4), 76.174(4)
V (Å <sup>3</sup> )	2292.4(17)
Z	2
μ (Mo K <sub>α</sub> ) (mm <sup>-1</sup> )	0.79
D <sub>hes</sub> (Mg.m <sup>-3</sup> )	1.354
F(000)	956
Veri toplama θ aralığı (°)	1.6-27.4
Ölçülen yansımalar	37195
Bağımsız yansımalar	10250
R <sub>1</sub> , wR <sub>2</sub>	0.167, 0.446
Goof değeri	1.48
Δρ <sub>mak</sub> , Δρ <sub>min</sub> (eÅ <sup>-3</sup> )	2.54, -0.92

## KOBALT (II)-İZOFİTALAT İÇEREN BİR BOYUTLU POLİMERİN SENTEZİ, YAPISAL VE SPEKTRAL OLARAK İNCELENMESİ

İzofitalat anyonları boyunca yapının uzatılması nötral  $[\text{Co}(\text{ipht})_2]_n$  bir boyutlu (1D) koordinasyon polimerik ribbonlarını ortaya çıkarmaktadır. 1D ribon sırasıyla 8-üyel ve 16-üyel halkalar oluşmuştur (Şekil 5(b)). 16-üyel halkada iki kobalt iyonu ve iki farklı  $\text{ipht}^{2-}$  iyonundan dört oksijen atomu on karbon atomu bulunurken  $(\text{CoCO}_2)_2$  8-üyel halka olarak tanımlanabilir. 8-üyel halkanın  $\text{Co}\cdots\text{Co}$  uzaklığı 4.207 Å iken 16-üyel halkanın ise 7.257 Å dur. Her bir izofitalat anyonu metale dördü olarak bağlanarak köprü ve şelat ligant görevi görmüştür. İzofitalat anyonun bir karboksilat grubu metale şelat olarak bağlanırken diğeri ise *bis*-iki dişli olarak bağlanmıştır. Metal merkezleri 3,3 *ladder* tipinde 1D polimerik zincirleri izofitalat anyonları ile [010] doğrultusu boyunca köprü kurmuştur.



Şekil 4:  $[\text{Co}_2(\text{ipht})_2(\text{ina})_4]_n$  bileşiğinin kristal yapısı (Yerleşim parametreleri %15 olasılıkla çizilmiştir)

Kompleksin kristal paketlenmesi molekül içi (N-H...O) ve moleküller arası (N-H...N ve C-H...O) hidrojen bağlarıyla sağlanmaktadır. (Tablo 3). 1D polimer zincirinin bir ucu N6-H6A...N8 ve N8-H8B...N6 hidrojen bağlarıyla (011) düzleminde  $R_2^2(4)$  halkalarını oluşturmuştur (Şekil 6(a)). Halka merkezleri  $(2n_1, \frac{1}{2}, n_2+\frac{1}{2})$ ;  $n_1$  ve  $n_2=0$  ya da tamsayı konumlarında yer almaktadır. Karşılıklı oluşan bu hidrojen bağlarının merkezleri  $(\dots, (1, -1/2, 1/2), (1, 1/2, 1/2), (1, 3/2, 1/2), \dots)$  simetri elemanları üzerinde yer almıştır (Şekil 6(b)). Böylece hidrojen bağlarıyla 1D polimer yapı 2D polimerik yapıyı oluşturmuştur. Birim hücrede bulunan dört nikotinamit ligantlarının yaptığı aynı hidrojen bağları (N6-H6A...N8 ve N8-H8B...N6) ile a-yönünde ilerleyerek 3D supramoleküler yapıyı oluşturmuştur (Şekil 7).

**KOBALT (II)-İZOFİTALAT İÇEREN BİR BOYUTLU POLİMERİN SENTEZİ, YAPISAL VE SPEKTRAL OLARAK İNCELENMESİ**

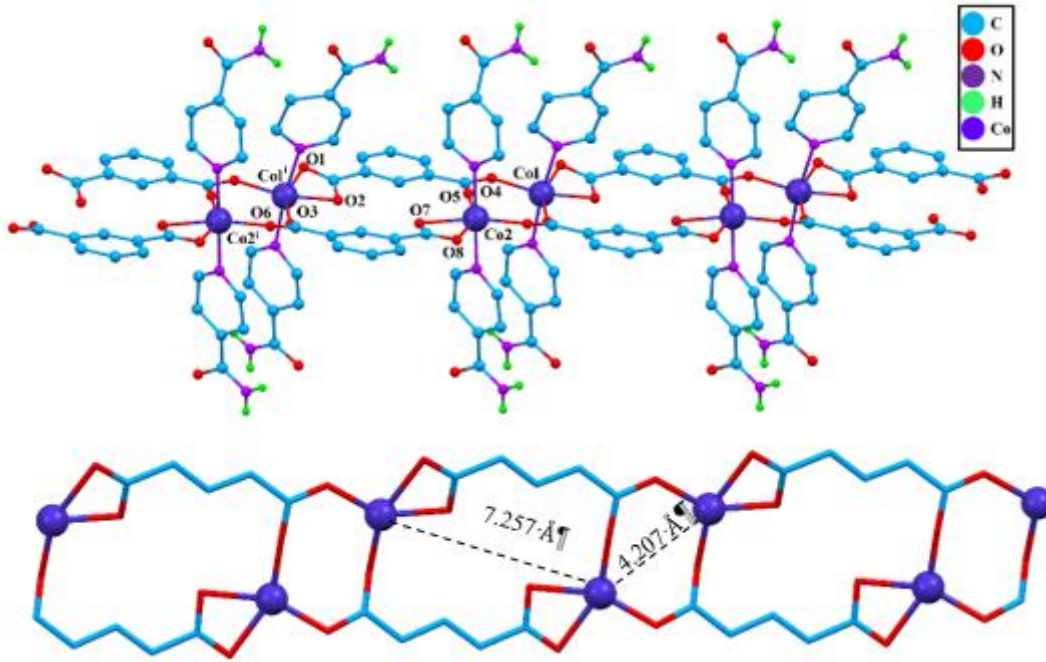
**Tablo 3: [Co<sub>2</sub>(ipht)<sub>2</sub>(ina)<sub>4</sub>]<sub>n</sub> kompleksi için bazı geometrik parametreleri**

[Co <sub>2</sub> (ipht) <sub>2</sub> (ina) <sub>4</sub> ] <sub>n</sub>		(Rogan, Poleti, Karanović, & Jagličić, 2011)			
Bağ uzunluğu (Å)		Bağ uzunluğu (Å)		Bağ uzunluğu (Å)	
Co1-O1	2.310(8)	Co2-O5	1.985(8)	2.149(1)	2.071(1)
Co1-O2	2.118(8)	Co2-O6	2.019(7)	2.194(1)	2.229(2)
Co1-O3	2.021(7)	Co2-O7	2.155(7)	2.050(1)	2.073(2)
Co1-O4	2.022(6)	Co2-O8	2.215(8)	2.039(1)	2.197(2)
Co1-N1	2.202(10)	Co2-N3	2.157(9)	2.126(2)	2.122(2)
Co1-N2	2.160(9)	Co2-N4	2.165(9)	2.119(2)	2.071(2)
Bağ açısı (°)		Bağ açısı (°)		Bağ açısı (°)	
O1-Co1-O2	58.9(3)	O5-Co2-O6	113.3(3)	101.46(6)	61.09(5)
O1-Co1-O3	155.5(3)	O5-Co2-O7	92.5(3)	154.28(6)	100.87(6)
O1-Co1-O4	88.7(3)	O5-Co2-O8	152.7(3)	60.42(5)	151.50(6)
O1-Co1-N1	88.9(3)	O5-Co2-N3	90.2(4)	87.15(6)	94.58(6)
O1-Co1-N2	93.6(3)	O5-Co2-N4	86.5(4)	89.83(5)	101.39(7)
O2-Co1-O3	96.9(3)	O6-Co2-O7	154.1(3)	99.31(6)	159.62(6)
O2-Co1-O4	146.8(3)	O6-Co2-O8	93.3(3)	161.77(6)	103.27(6)
O2-Co1-N1	89.4(4)	O6-Co2-N3	91.3(3)	76.17(7)	93.55(7)
O2-Co1-N2	85.9(3)	O6-Co2-N4	90.7(3)	90.68(6)	95.86(7)
O3-Co1-O4	115.8(3)	O7-Co2-O8	60.9(3)	97.71(6)	97.06(6)
O3-Co1-N1	86.5(3)	O7-Co2-N3	90.6(3)	83.24(6)	97.56(7)
O3-Co1-N2	88.3(3)	O7-Co2-N4	88.9(3)	104.98(6)	77.65(7)
O4-Co1-N1	97.5(4)	O8-Co2-N3	95.4(4)	99.49(7)	61.02(6)
O4-Co1-N2	89.7(3)	O8-Co2-N4	87.2(3)	91.20(6)	103.98(6)
N1-Co1-N2	172.5(3)	N3-Co2-N4	176.6(4)	165.60(6)	163.91(7)

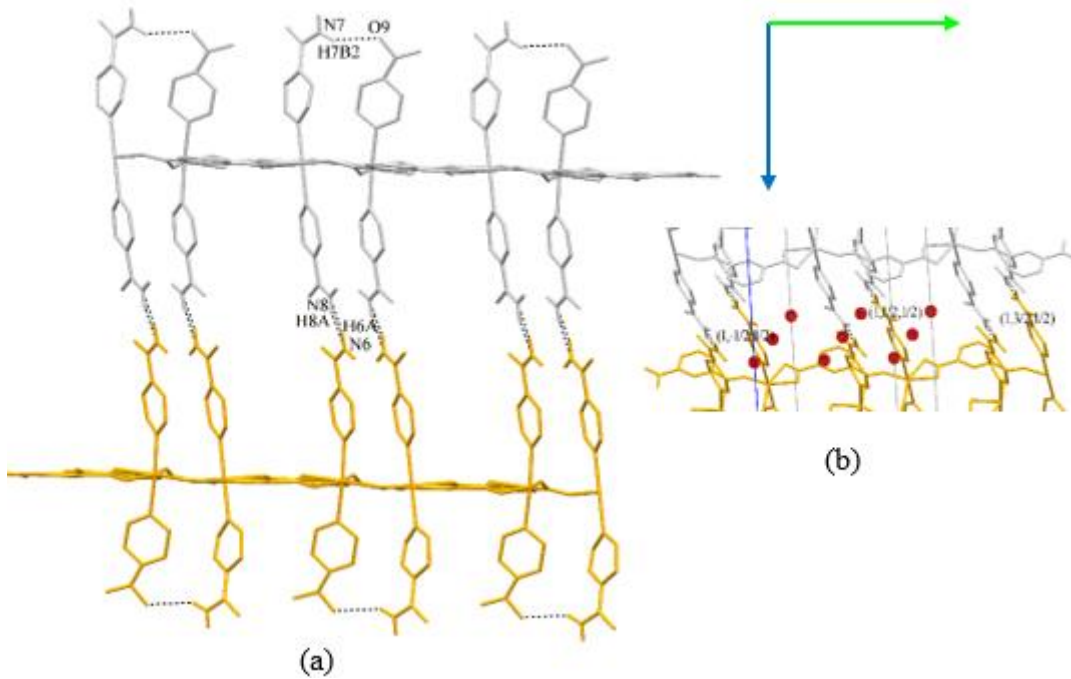
**Tablo 4: [Co<sub>2</sub>(ipht)<sub>2</sub>(ina)<sub>4</sub>]<sub>n</sub> kompleksinin hidrojen bağ geometrisi**

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<D-H...A	Simetri kodu
N8-H8A...N6 <sup>i</sup>	0.86(3)	2.11(3)	2.946(18)	164(2)	i:1+x,y,z
N6-H6A...N8 <sup>i</sup>	0.86(4)	2.09(4)	2.946(18)	171(5)	i:1+x,y,z
N7-H7B2...O9	0.86(3)	2.51(4)	3.200(40)	138(4)	
C39-H39...O8 <sup>ii</sup>	0.93	2.55	3.132(11)	121	ii:2-x,1-y,1-z
C39-H39...O4	0.93	2.66	3.162(13)	115	
C38-H38...O8 <sup>ii</sup>	0.93	2.41	3.043(14)	125	ii:2-x,1-y,1-z
C17-H17...O2	0.93	2.40	3.030(20)	126	

## KOBALT (II)-İZOFİTALAT İÇEREN BİR BOYUTLU POLİMERİN SENTEZİ, YAPISAL VE SPEKTRAL OLARAK İNCELENMESİ



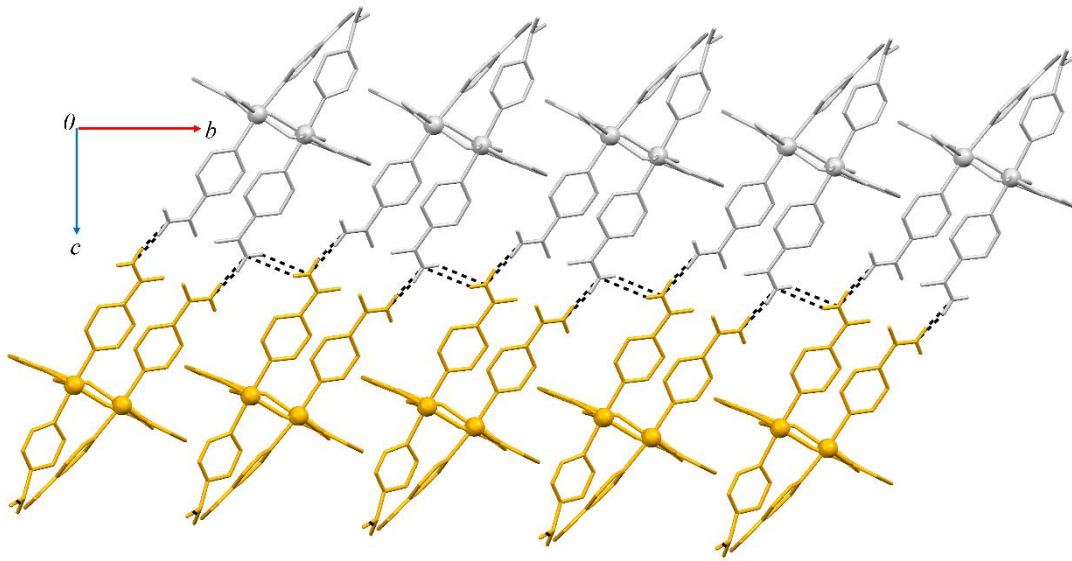
Şekil 5: (a) [Co<sub>2</sub>(ipht)<sub>2</sub>(ina)<sub>4</sub>]<sub>n</sub> bileşiğinin polimerik yapısı (b) [Co(ipht)]<sub>n</sub> molekülünün 1D polimerik ribonlarını (Şekilde hidrojen bağı yapmayan hidrojen atomları sadelik açısından gösterilmemiştir)



Şekil 6: (a) N-H...N hidrojen bağları ile kurulan 2D supramoleküler tabaka (sarı ve gri renkler birbirlerine göre simetrilerini göstermektedir) (b) 2D polimerik tabakada oluşan merkezlerin kristal paketlenmede simetri elemanlarına denk geldiğini gösteren yakından görüntüsü



## KOBALT (II)-İZOFİTALAT İÇEREN BİR BOYUTLU POLİMERİN SENTEZİ, YAPISAL VE SPEKTRAL OLARAK İNCELENMESİ



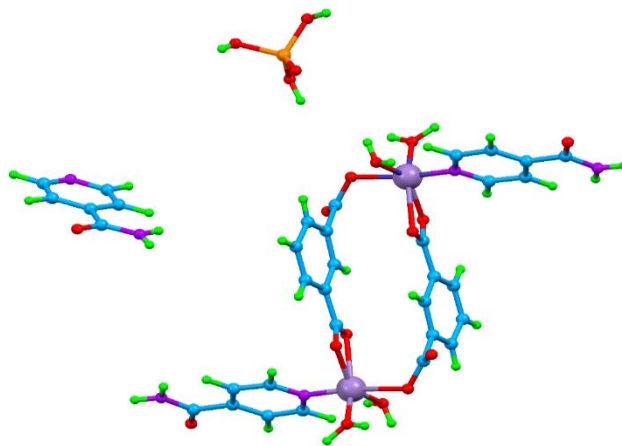
Şekil 7: [010] doğrultusu boyunca uzanan nikotinamit ligantlarının N-H...N hidrojen bağları ile oluşturduğu üç boyutlu yapının a-ekseninden görüntüsü

### 3.1.2. Metal(II)-izofitalat-isonikotinamit bileşiklerinin elementel analiz çalışmaları

Sentezlenen bileşiklerin, molekül ağırlıkları, elementel analiz ve yüzde verimleri Tablo 5’de verilmektedir. Elementel analiz sonuçlarına göre toz kompleks 2’nin ön görülen yapısı Şekil 8’de ki gibi çizdirilmiştir. Elementel analiz ile Co(II) kompleksi Co(II)/ipht/ina oranı 2/2/4 ve Mn(II) kompleksi için Mn(II)/ipht/ina/H<sub>2</sub>O/fosforik asit oranı 2/2/3/4/1 olarak bulunmuştur. Co(II) ve Mn(II) komplekslerinin tek kristal X-ışını çalışmalar ile elementel analiz sonuçları uyumlu olduğu görülmüştür.

Tablo 5: Metal-izofitalik asit-isonikotinamit bileşiklerinin elementel analiz sonuçları

Bileşik	Renk	Molekül A. (g/mol)	%C		%H		%N		% Verim
			Hes.	Ölç.	Hes.	Ölç.	Hes.	Ölç.	
<b>1</b> C <sub>40</sub> H <sub>32</sub> N <sub>8</sub> O <sub>12</sub> Co <sub>2</sub>	Mor	934.60	51.4	50.7	3.4	4.1	12.0	12.8	77
<b>2</b> C <sub>36</sub> H <sub>37</sub> N <sub>6</sub> O <sub>17</sub> PMn <sub>2</sub>	Sarı	978.64	39.8	41.6	3.6	3.8	8.2	8.6	83

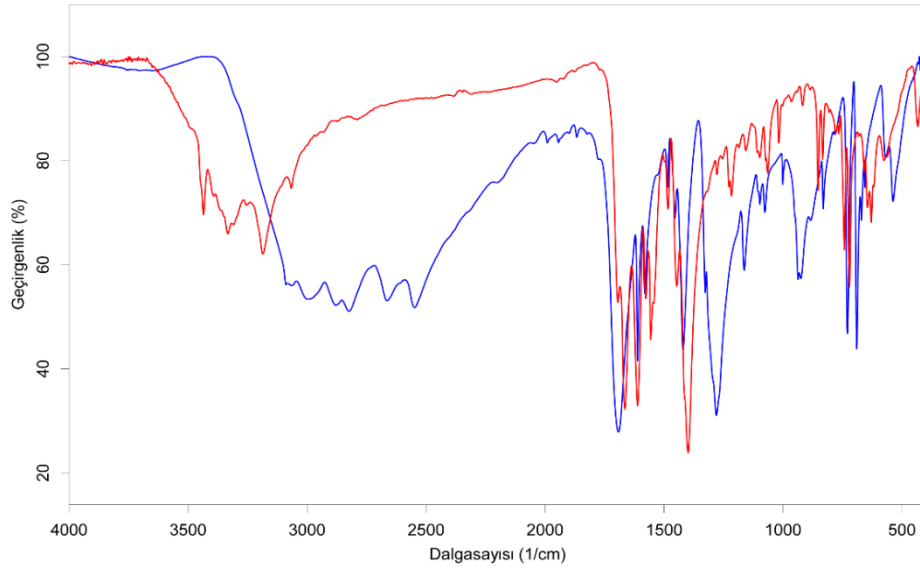


Şekil 8: [Mn<sub>2</sub>(ipht)<sub>2</sub>(ina)<sub>2</sub>](ina)(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) (2) bileşiğinin önerilen yapısı

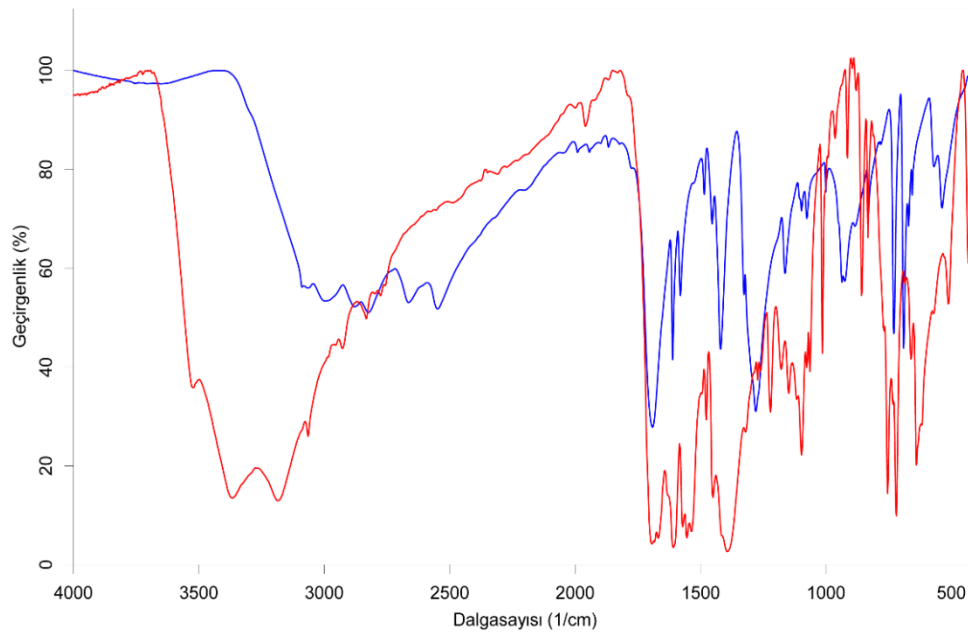
# KOBALT (II)-İZOFİTALAT İÇEREN BİR BOYUTLU POLİMERİN SENTEZİ, YAPISAL VE SPEKTRAL OLARAK İNCELENMESİ

## 3.1.3. Metal(II)-izofitalat-isonikotinamit bileşiklerinin IR spektroskopi çalışmaları

[Co(ipht)<sub>2</sub>(ina)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (1) ve [[Mn<sub>2</sub>(ipht)<sub>2</sub>(ina)<sub>2</sub>](ina)(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)]<sub>n</sub> (2) bileşikler, izofitalik asit ve isonikotinamit ligantlarının karakteristik titreşim pikleri ile karşılaştırılmıştır. İzofitalik asit ve bileşiğinin orta-IR bölgesindeki spektrumu Şekil 9-11’de verilmektedir. Serbest izofitalik asitin IR spektrumunda, karboksil grubunun  $\nu(\text{C}=\text{O})$  titreşimi 1692 cm<sup>-1</sup> de gözlenirken deprotona izofitalat anyonlarında  $\nu(\text{C}=\text{O})$  titreşimi Co(II) metali kompleks için 1661 cm<sup>-1</sup> e ve Mn(II) metali kompleks için de 1694 cm<sup>-1</sup>, 1684 cm<sup>-1</sup> e kaymaktadır. Komplekslerin spektrumlarında ki bu kaymalar C=O çift bağ karakterinin zayıflamasına neden olan metalle koordinasyondan veya hidrojen bağından kaynaklanmaktadır.



Şekil 9: [Co(ipht)<sub>2</sub>(ina)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> bileşiğinin IR spektrumu (kırmızı çizgi), izofitalik asitin IR spektrumu (mavi çizgi)



Şekil 10: [[Mn<sub>2</sub>(ipht)<sub>2</sub>(ina)<sub>2</sub>](ina)(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)]<sub>n</sub> bileşiğinin IR spektrumu (kırmızı çizgi), izofitalik asitin IR spektrumu (mavi çizgi)

**KOBALT (II)-İZOFİTALAT İÇEREN BİR BOYUTLU POLİMERİN SENTEZİ, YAPISAL VE SPEKTRAL OLARAK İNCELENMESİ**

**Tablo 6: [Co(ipht)<sub>2</sub>(ina)<sub>2</sub>] bileşiği ile izofitalik asitin ve isonikotinamid deneysel ve teorik titreşim pikleri (cm<sup>-1</sup>) ve literatür değerleri**

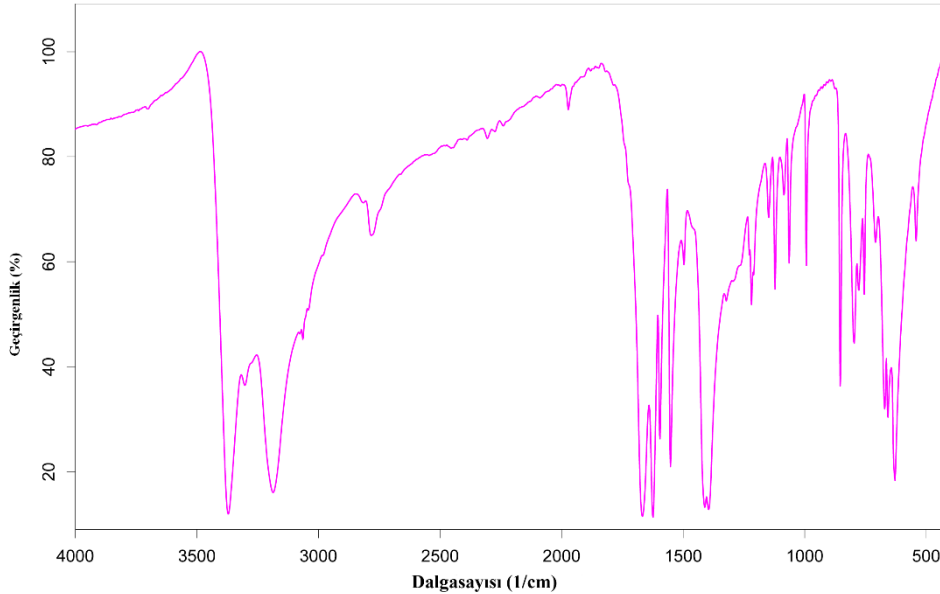
H <sub>2</sub> ipht	H <sub>2</sub> ipht <sup>a</sup>	İna	Cu-ipht <sup>b</sup>	1	2	Titreşimler
-	-	-	-	3435	3521	ν(OH) <sub>su</sub>
3307	3456	-	-	-	-	ν(OH) <sub>kar</sub>
-	-	3370	-	3392,3333	3365	ν <sub>as</sub> (NH <sub>2</sub> )
-	-	3187	-	3256,3186	3186	ν <sub>s</sub> (NH <sub>2</sub> )
3087,3065	3091,3074	3063	3106,2970	3066	3066	ν(CH)
1692	1690	-	1704	1694	1694,1684	ν(C=O) <sub>ipht</sub>
-	-	1668	-	1664	1669	ν(C=O) <sub>ina</sub>
-	-	1623	-	1649	1633	δ(NH <sub>2</sub> )
1611	-	-	1608	1610	1608	δ(halka)
-	-	-	1571	1542	1532	ν <sub>as</sub> (COO <sup>-</sup> )
1581	1580	-	-	1577	1572	δ(halka)
-	-	1595,1552	-	1555	1554	ν(C=C)+δ(CH)
-	-	1494,1458	-	1498	1495	δ(CH)
1485,1454	1485,1418	-	1482	1484,1445	1477,1451	ν(C=C)+δ(CH)
-	-	-	1424	1415	1417	ν <sub>s</sub> (COO <sup>-</sup> )
-	-	1391	-	1399	1393	ν(CN)
-	-	1321	-	1317	1321	ν(CC)
1327,1280	1327,1278	1294	-	1278,1254	1284,1273	δ(OH)+δ(halka)
-	-	-	-	-	1261	ν(P=O)
-	-	1148	-	1184	1178	δ(NH <sub>2</sub> )
-	-	1226	-	1227	-	ν(C-C)+δ(CH)
-	-	1218	-	1216	1221	ν(C-C)
1163,1097	1162,1097	1084	-	1157,1098	1149,1097	ν(C-C)+δ(CH)
-	-	1122	-	1109	1117	δ(C=CONH <sub>2</sub> )
-	-	1063	-	1063	1064	r(CH)
1001	1000	-	-	1018,1001	1014,1003	Halka soluk <sub>benzen</sub>
-	-	993	-	984	992	(halka) <sub>soluk</sub>
-	-	-	-	-	950	ν(P-OH)
937,925	944	-	-	940,917	936,915	tw(CH)
-	-	878, 853	-	886,853	895,880,858	tw(CH)
831,730	832	797	-	833,806,733	833,811	tw(CH)
-	-	757,707	-	766	754	γ(halka)
730,671	728,671	671	-	742,680	733,686	γ(OH)+δ(CH)
690,656	689,655	-	-	721	720	γ(halka)
-	-	658	-	658	660	γ(NH <sub>2</sub> )
-	-	627,594	-	629,618	631,618	δ(O=CN)
570,538	570	-	-	576,561	571,512	γ(OH)
411	-	443	-	501	-	γ(CCC)
-	-	-	-	434	432	ν(MO)

<sup>a</sup> (Bardak et al., 2016) <sup>b</sup>(Al-Hashemi et al., 2010)

1542 cm<sup>-1</sup> ve 1415 cm<sup>-1</sup> (**1**) ve 1532 cm<sup>-1</sup> ve 1417 cm<sup>-1</sup> (**2**) de ν<sub>as</sub>(COO<sup>-</sup>) ve ν<sub>s</sub>(COO<sup>-</sup>) gerilme titreşimleri ortaya çıkması izofitalik asitin deprotona olduğunu desteklemektedir ve bu değerler literatürle uyumludur (Reinsch, De Vos, & Stock, 2013) (Tablo 6). Burada Δν=127 cm<sup>-1</sup> (**1**) ve

## KOBALT (II)-İZOFİTALAT İÇEREN BİR BOYUTLU POLİMERİN SENTEZİ, YAPISAL VE SPEKTRAL OLARAK İNCELENMESİ

$\Delta\nu=115 \text{ cm}^{-1}$  (2) olarak bulunmuş ve bu değer COO gruplarından biri M101 metale şelat olarak bağlanırken diğer COO grubu ise Mn1 ve Mn2 metale tek-dişli bağlandığını desteklemiştir. COO gruplarının literatürde bağlanma modlarına göre  $\Delta\nu$  değeri  $187 \text{ cm}^{-1}$  (tek-dişli) (Baca et al., 2003),  $166 \text{ cm}^{-1}$  (iki-dişli) (T. Zhang, Mei, Wang, Huang, & Zheng, 2015) ve  $142 \text{ cm}^{-1}$  (şelat) (Sobhani & Salavati-Niasari, 2015) verilmektedir. Kapsamlı bir çalışma (Deacon & Phillips, 1980) tarafından yapılmıştır.



Şekil 11: İsonikotinamid ligantının IR spektrumu

Serbest izofitalik asit karboksil grubunda OH gerilme titreşimi yaklaşık  $3307 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenirken bileşikte bu pik görülmektedir. Çünkü izofitalik asit metale bağlanırken karboksil grupları deproton olmuş. Ancak metal nikotinamidlerin IR spektrumlarından yararlanarak yapılan yapısal tartışmalarda genellikle karbonil (C=O), piridin halkasındaki (C=N) ve primer amin ( $\text{NH}_2$ ) gruplarının gerilme titreşimi dikkate alınmaktadır (Şekil 11). Kompleksin IR spektrumunda piridin halkasının C=C çift bağ titreşimleri  $1494 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1458 \text{ cm}^{-1}$  dolaylarında zayıf pikler görülmektedir. Aynı bölgeye benzer halkasının C=C ve halka gerilme titreşimleri de denk gelmektedir. Ancak bunları ayırt etmek oldukça güçtür. Diğer taraftan serbest isonikotinamid IR spektrumunda, primer amin grubuna ait asimetric ve simetric gerilme titreşimi sırasıyla  $3392 \text{ cm}^{-1}$ ,  $3333 \text{ cm}^{-1}$  ve  $3256 \text{ cm}^{-1}$ ,  $3186 \text{ cm}^{-1}$  (1) ve  $3365 \text{ cm}^{-1}$  ve  $3186 \text{ cm}^{-1}$  (2) de çok şiddetli ve şiddetli pikler ortaya çıkmaktadır (Paşaoğlu, Güven, Heren, & Büyükgüngör, 2006). Tablo 6'da görüldüğü üzere,  $\nu(\text{NH}_2)_{\text{as}}$  ve  $\nu(\text{NH}_2)_{\text{s}}$  titreşim pikleri orta şiddette hidrojen bağlarından dolayı kayma gözlenmiştir.

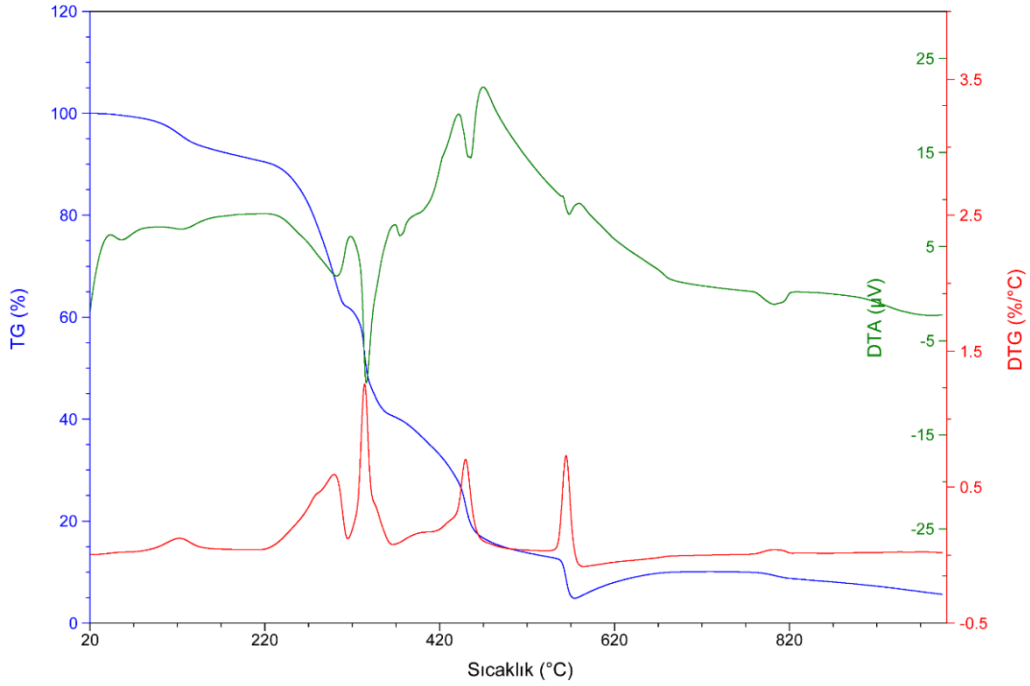
$[\text{Mn}_2(\text{ipht})_2(\text{ina})_2](\text{ina})(\text{H}_3\text{PO}_4)]_n$  (2) kompleksinde bulunan fosforik asitten kaynaklı olarak IR spektrumunda  $1261 \text{ cm}^{-1}$  de P=O gerilmesi ve  $950 \text{ cm}^{-1}$  de P-OH gerilmesi ortaya çıkmaktadır. Böylece IR spektroskopisi yöntemi ön görülen yapıyı desteklemektedir.

### 3.1.4. Metal(II)-izofitalat-isonikotinamid bileşiklerinin termik analiz çalışmaları

$[\text{Co}_2(\text{ipht})_2(\text{ina})_4]_n$  (1) kompleksinin termal analiz eğrisi Şekil 12'de verilmektedir.  $73\text{-}244 \text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklık aralığında kompleksin yapısında bulunan bir mol isonikotinamid ligantı endotermik olarak uzaklaşmaktadır. Bu basamakta %11.6'lık bir kütle azalması meydana gelmektedir ( $\text{DTG}_{\text{maks}}: 121 \text{ }^\circ\text{C}$ ; hes:%11.6). Oluşan  $[\text{Co}_2(\text{ipht})_2(\text{ina})_3]_n$  kompleksi  $244\text{-}311 \text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklık aralığında iki mol isonikotinamid ligantı ile %26.1'lik bir kütle kaybına uğramaktadır, hesaplanan ise %26.1'lik bir değer ile bir biriyle uyum içindedir. Son basamakta ise  $312\text{-}466 \text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklık aralığında geriye kalan iki mol izofitalat anyonu ve bir mol isonikotinamid ligantının yanması  $336 \text{ }^\circ\text{C}$  ve  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  de endotermik olayla

## KOBALT (II)-İZOFİTALAT İÇEREN BİR BOYUTLU POLİMERİN SENTEZİ, YAPISAL VE SPEKTRAL OLARAK İNCELENMESİ

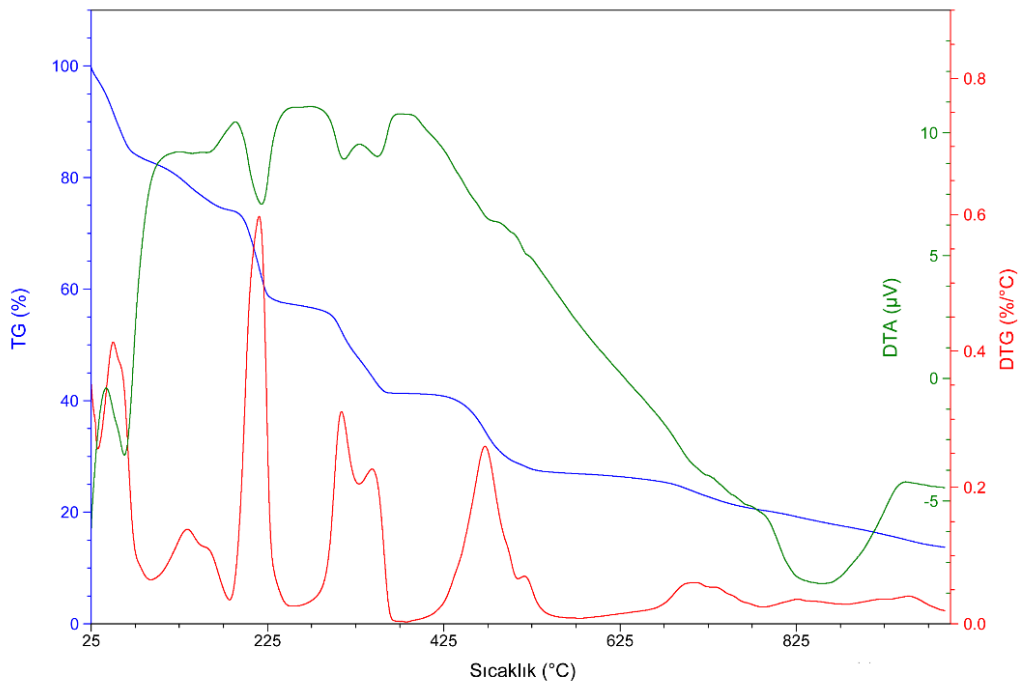
gerçekleşmektedir. Bu bozunmalar sonucunda  $\text{Co}_2\text{O}_2$ 'e dönüşüm gerçekleşmektedir (toplam kütle kaybı den: %82.9; hes: %82.9) (Tablo 7).



Şekil 12:  $[\text{Co}_2(\text{ipht})_2(\text{ina})_4]_n$  kompleksinin termik analiz eğrisi

$[[\text{Mn}_2(\text{ipht})_2(\text{ina})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ina})(\text{H}_3\text{PO}_4)]_n$  (2) kompleksinin termal analiz eğrisi Şekil 13'de verilmektedir. Bozunma beş aşamada gerçekleşmektedir. İlk aşamada kompleksin yapısında bulunan dört mol su molekülü ve bir mol ina liganının bozunması 20-125 °C sıcaklık aralığındadır. Bu basamakta %20.0'lık bir kütle azalması meydana gelmektedir ( $\text{DTG}_{\text{maks}}$ : 49 °C; hes: %19.8). İkinci basamakta 125-291 °C sıcaklık aralığında iki mol isonikotinamit liganı ile %24.1'lik bir kütle kaybına uğramaktadır, hesaplanan ise %24.9'luk bir değer ile bir biriyle uyum içindedir (Tablo 7).

## KOBALT (II)-İZOFİTALAT İÇEREN BİR BOYUTLU POLİMERİN SENTEZİ, YAPISAL VE SPEKTRAL OLARAK İNCELENMESİ



Şekil 13:  $[[\text{Mn}_2(\text{ipht})_2(\text{ina})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ina})(\text{H}_3\text{PO}_4)]_n$  kompleksinin termik analiz eğrisi

Tablo 7: Metal(II)-ipht-ina bileşiklerinin azot atmosferinde bozunmalarından elde edilen termoanalitik veriler

Kompleks	Sıcaklık Aralığı (°C)	DTG <sub>maks</sub> (+)	Ayrılan grup	Kütle Kaybı (%)		Toplam Kütle Kaybı (%)		Kalan Madde
				Den.	Teo.	Den.	Teo.	
1	20-244	121	İna (1 mol)	11.6	11.6			
	244-312	302	İna (2 mol)	26.1	26.1			
	312-466	336	İpht (2 mol)	45.2	45.2			
		450	İna (1 mol)					
					82.9	82.9	Co <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
2	20-125	49	4.su +ina	20.0	19.8			
	125-291	214	2.ina	24.1	24.9			
	291-435	310	İpht	15.6	15.3			
	435-682	470	İpht	15.3	15.3			
	682-993	712	Fosforik asit	10.8	10.0			
					85.7	85.5	Mn <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	

291-435 °C sıcaklık aralığında bir mol izofitalat anyonu 310 °C de 435-682 °C sıcaklık aralığında da bir mol daha izofitalat anyonu 470 °C bozunmuştur. 682-993 °C aralığında ise öngörülen yapıda bulunan fosforik asit bu basamakta bir bozunma gerçekleştirmektedir. Bu bozunma sonucunda deneysel olarak %10.8'lik bir kütle kaybı gözlenirken hesaplanan %10.0 olarak bulunmuştur. Bu değerler göz önüne alındığında öngörülen yapının termal yöntemle de desteklendiği görülmektedir. Bu bozunmalar sonucunda Mn<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'e dönüşüm gerçekleşmektedir (toplam kütle kaybı den:%85.7; hes:%85.5).

### 3.1.5. Metal(II)-izofitalat-isonikotinamit bileşiklerinin UV-Vis spektroskopisi çalışması

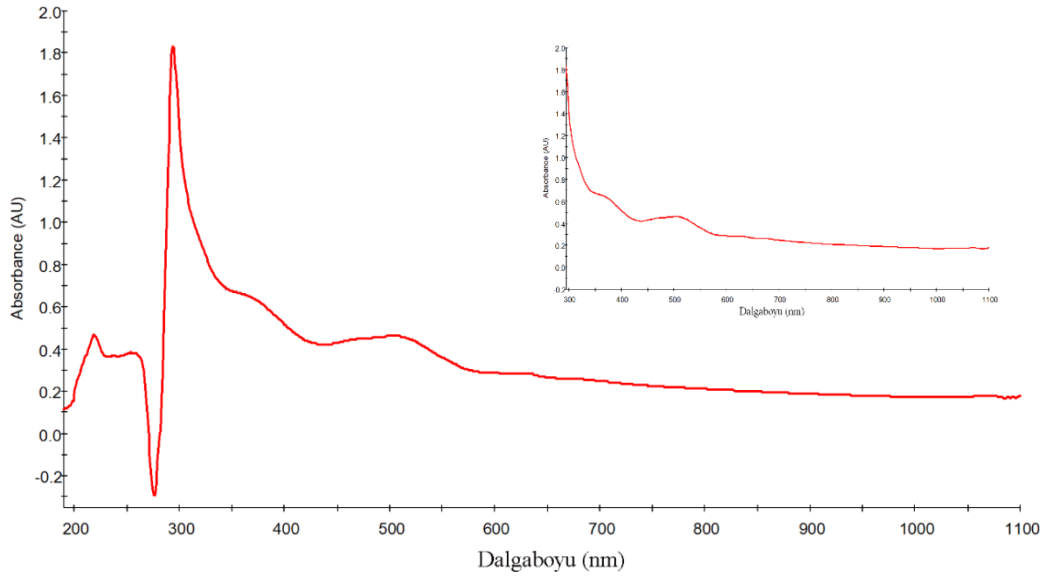
Su içerisindeki  $[\text{Co}_2(\text{ipht})_2(\text{ina})_4]_n$  (1) kompleksinin elektronik spektrumunda 505 nm de merkezlenmiş pik Co(II) metalinin d-d ( ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}(\text{F})$ ) geçişine karşılık gelmektedir (Şekil 14).

## KOBALT (II)-İZOFİTALAT İÇEREN BİR BOYUTLU POLİMERİN SENTEZİ, YAPISAL VE SPEKTRAL OLARAK İNCELENMESİ

Bozulmuş oktahedral geometriye sahip kompleks  $D_{4h}$  simetrisine sahiptir. Buna göre spektrumda  ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$  (1150-1168 nm),  ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$  (552-540 nm) ve  ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$  (500-480 nm) olmak üzere üç geçiş gözlenmesi beklenmektedir (Tablo 8). Ancak spektrum 200-1100 nm aralığında alındığından 1150-1168 nm aralığında ki bant gözlenmemektedir. 500-480 nm aralığındaki bant ise 552-540 nm aralığında ki bant ile çakışmaktadır (Chandra & Sharma, 2002).

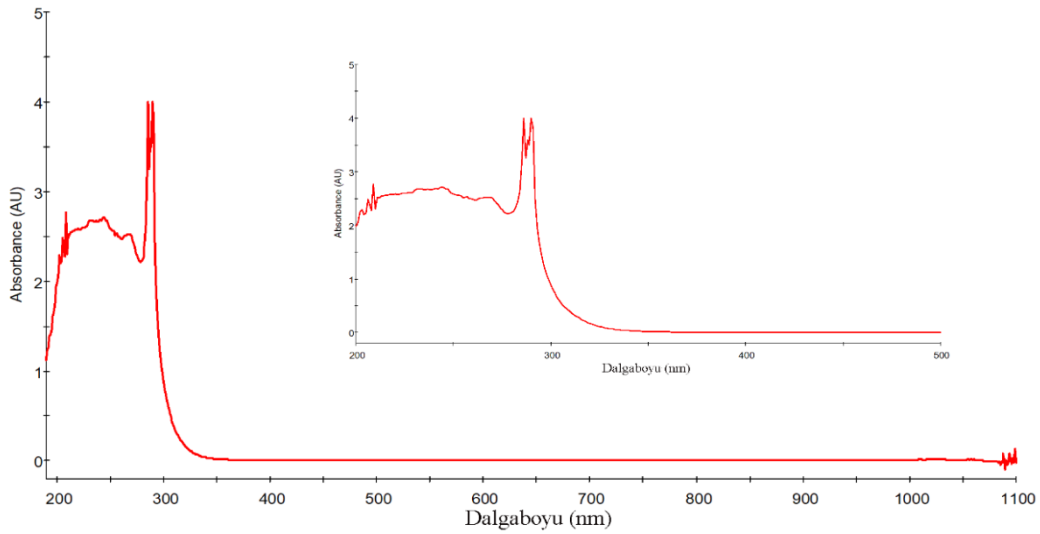
**Tablo 8: Metal(II)-ipht-ina bileşiklerinin elektronik spektrum sonuçları**

Kompleksler (Renk)	$\lambda_{maks}$ (nm)			d→d geçiş türü
	L→L	L→M	d→d	
<b>1</b> (Mor)	219	378	-	${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$
	238		505	${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$
	254		-	${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$
	294			
<b>2</b> (Sarı)	242	384	-	${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$
	265		-	${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4E_g(D)$
	286		-	${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4E_g(G)$ ${}^4A_{1g}(G)$
			-	${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(G)$



**Şekil 14:  $[Co_2(ipht)_2(ina)_4]_n$  kompleksinin elektronik geçiş spektrumu**

# KOBALT (II)-İZOFİTALAT İÇEREN BİR BOYUTLU POLİMERİN SENTEZİ, YAPISAL VE SPEKTRAL OLARAK İNCELENMESİ



Şekil 15:  $[[\text{Mn}_2(\text{ipht})_2(\text{ina})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ina})(\text{H}_3\text{PO}_4)]_n$  kompleksinin elektronik geçiş spektrumu

Komplekslerde gözlenen 200 nm ile 300 nm aralığındaki bu pikler izofitalik asitin ve isonikotinamit ligantının  $\pi \rightarrow \pi^*$  ve  $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerinden kaynaklanmaktadır (Li, Wang, Zhao, & Wu, 2016; Mahalakshmi & Raman, 2013). 300 nm ile 450 nm aralığındaki pikler ise ligant-metal veya metal-ligant yük aktarım geçişinden kaynaklı olarak ortaya çıkar (Shi et al., 2011).

$[[\text{Mn}_2(\text{ipht})_2(\text{ina})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ina})(\text{H}_3\text{PO}_4)]_n$  (**2**) bileşiğinin elektronik spektrumunda görünür bölgede hiç bir d-d geçişine ait pik gözlenmemektedir (Şekil 15). Periyodik tabloda 7B grubunda bulunan mangan (II) geçiş metali  $d^5$  konfigürasyonlarına sahiptir. Bu nedenle metallerin komplekslerinde d-d geçişleri hem spin hem de orbital yasaklı olmasından dolayı d-d geçişleri gözlenmez (Datta et al., 2017). Kompleksin öngörülen yapısında Mn(II) çevresi oktahedral geometriye sahip olduğu görülmektedir. Buna göre Mn(II) yüksek spin durumunda zayıf geçişler görülebilir. Bu geçişler  ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ ,  ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4E_g(D)$ ,  ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4E_g(G)$ ,  ${}^4A_{1g}(G)$  ve  ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(G)$  dir. Ancak sulu çözeltide kaydedilen spektrumda bu geçişlere rastlanmamıştır. 350 nm'nin altındaki absorpsiyon bantları izofitalat anyonu ve isonikotinamit ligantının, ligant-ligant ve ligant-metal veya metal-ligant yük aktarım geçişlerinden kaynaklanmaktadır.

## 4. SONUÇLAR

Bu çalışmada izofitalik asit içeren  $[\text{Co}_2(\text{ipht})_2(\text{ina})_4]_n$  (**1**) karışık ligantlı tek kristal sentezlenmiş, yapısı X-ışını kırınım yöntemi ile aydınlatılmıştır.  $[[\text{Mn}_2(\text{ipht})_2(\text{ina})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ina})(\text{H}_3\text{PO}_4)]_n$  (**2**) toz kristali ise kompleks 1'in elementel analiz ve diğer spektroskopik yöntemler ile karşılaştırılarak kompleks 2'nin yapısı öngörülmüştür. Her iki kompleks de termal analiz (TG, DTG, DTA), FT-IR, UV-Vis spektroskopik yöntemleri ile incelenmiştir. Polimerik yapıda bulunan izofitalik-İsonikotinamit kompleksi Co(II) (**1**) bir ucu çift dişli bir ucu şelat bağlanarak oktahedral çevreye sahiptir. İzofitalik asit ile hazırlanan komplekslerin IR spektrumlarında  $1500\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ 'ler de ortaya çıkan asimetric ve simetric  $\nu(\text{COO}^-)$  gerilme pikleri dikarboksilat anyonlarının metale bağlanma şekli hakkında bilgi vermektedir (Tablo 9).  $\Delta\nu$  değeri yüksek olan tek dişli bağlandığını düşük olan ise hiç bağ yapmadığını göstermektedir. Diğerleri ise çift dişli veya şelat bağ yapma durumuna göre  $\Delta\nu$  değeri farklılık göstermektedir.

Tablo 9: Sentezlenen komplekslerin IR spektrum verileri

Kompleksler	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
<b>1</b>	1542	1415	127
<b>2</b>	1532	1417	115



## KOBALT (II)-İZOFİTALAT İÇEREN BİR BOYUTLU POLİMERİN SENTEZİ, YAPISAL VE SPEKTRAL OLARAK İNCELENMESİ

Komplekslerin termik özellikleri TG, DTG ve DTA teknikleri ile incelendi. Yapısında akua ligantı bulunan komplekslerin ilk aşamasında deakuasyon meydana gelmektedir. Komplekslerin azot atmosferinde bozunmaları sonucunda son ürün olarak metal oksitleri meydana gelmiştir. Komplekslerin UV-Vis spektrumlarında 200-350 nm aralığında meydana gelen yüksek enerjili  $\pi \rightarrow \pi^*$  ve  $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerine ait pikler ve yük aktarım geçişleri gözlenirken, görünür bölgede kompleks 1'de d-d geçişleri gözlenmektedir. Kompleks 2 ise spin ve yörünge geçiş yasaklı olduğundan hiçbir pik gözlenememiştir.

### 5. KAYNAKÇA

Al-Hashemi, R., Safari, N., Amani, S., Amani, V., & Khavasi, H. R. (2010). Monomer and cyclic tetramer of copper(II) complexes: Synthesis, characterization and crystal structure determination of [Cu(dm4bt)Cl(Hipht)] and [{"Cu(dm4bt)(H<sub>2</sub>O)(ipht)}<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O]. *Polyhedron*, 29(12), 2409-2416. doi:10.1016/j.poly.2010.05.007

Baca, S. G., Filippova, I. G., Gerbeleu, N. V., Simonov, Y. A., Gdaniec, M., Timco, G. A., Malaestean, Y. L. (2003). Zinc (II) carboxylates with imidazole and 2-methylimidazole: unprecedented cyclic dimer and polynuclear coordination polymers based on bridging phthalate ions. *Inorganica Chim Acta.*, 344, 109-116.

Bardak, F., Karaca, C., Bilgili, S., Atac, A., Mavis, T., Asiri, A. M., Kose, E. (2016). Conformational, electronic, and spectroscopic characterization of isophthalic acid (monomer and dimer structures) experimentally and by DFT. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 165, 33-46. doi:10.1016/j.saa.2016.03.050

Braverman, M. A., Szymanski, P. J., Supkowski, R. M., & LaDuca, R. L. (2009). Synthesis, structure and magnetic properties of a pair of copper dicarboxylate/dipyridylamine coordination polymers with a non-interpenetrated CdSO<sub>4</sub> topology. *Inorganica Chimica Acta*, 362(10), 3684-3690. doi:10.1016/j.ica.2009.04.036

Chandra, S., & Sharma, S. D. (2002). Chromium(III), manganese(II), cobalt(II), nickel(II), copper(II) and palladium(II) complexes of a 12-membered tetraaza [N<sub>4</sub>] macrocyclic ligand. *Transition Metal Chemistry*, 27(7), 732-735. doi:10.1023/a:1020309322470

Che, G., Wang, J., Liu, C., Li, X., Liu, B., Sun, J., Lu, L. (2009). Syntheses, structures and photoluminescence properties of a series of metal-organic complexes with 1,3-benzenedicarboxylate and 10,11,12,13-tetrahydro-4,5,9,14-tetraaza-benzo[b]triphenylene ligands. *Inorganica Chimica Acta*, 362(8), 2756-2761. doi:10.1016/j.ica.2008.12.011

Chen, Y.-Q., Liu, G.-C., Lin, H.-Y., Wang, X.-L., & Gao, Q. (2010). Coordination polymers constructed from 2-(2-thienyl)imidazo[4,5-f]1,10-phenanthroline and isophthalate: synthesis, characterization and luminescent property. *Journal of Coordination Chemistry*, 63(8), 1327-1338. doi:10.1080/00958971003802083

Datta, A., Das, K., Beyene, B. B., Garrirba, E., Gajewska, M. J., & Hung, C.-H. (2017). EPR interpretation and electrocatalytic H<sub>2</sub> evolution study of bis(3,5-di-methylpyrazol-1-yl)acetate anchored Cu(II) and Mn(II) complexes. *Molecular Catalysis*, 439, 81-90. doi:10.1016/j.mcat.2017.06.024

Deacon, G., & Phillips, R. (1980). Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination. *Coordination Chemistry Reviews*, 33(3), 227-250.

Farrugia, L. J. (1997). ORTEP-3 for Windows-a version of ORTEP-III with a Graphical User Interface (GUI). *Journal of Applied Crystallography*, 30(5-1), 565-565.

Farrugia, L. J. (1999). WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography. *Journal of Applied Crystallography*, 32(4), 837-838.

## KOBALT (II)-İZOFİTALAT İÇEREN BİR BOYUTLU POLİMERİN SENTEZİ, YAPISAL VE SPEKTRAL OLARAK İNCELENMESİ

Feng, S., & Xu, R. (2001). New materials in hydrothermal synthesis. *Accounts of chemical research*, 34(3), 239-247.

Férey, G. (2001). Microporous solids: From organically templated inorganic skeletons to hybrid frameworks... ecumenism in chemistry. *Chemistry of materials*, 13(10), 3084-3098.

Golovanov, I., & Zhenodarova, S. (2006). Quantitative structure-property relationship: XXVI. Toxicity of aliphatic carboxylic acids. *Russian journal of general chemistry*, 76(1), 40-44.

Han, L., Sakamoto, Y., Terasaki, O., Li, Y., & Che, S. (2007). Synthesis of carboxylic group functionalized mesoporous silicas (CFMSs) with various structures. *Journal of Materials Chemistry*, 17(12), 1216-1221.

Hong, H., Liang, X., & Liu, D. (2009). Assessment of benzoic acid levels in milk in China. *Food Control*, 20(4), 414-418.

Johnston, L. L., Martin, D. P., Supkowski, R. M., & LaDuca, R. L. (2008). One- and two-dimensional copper benzenedicarboxylate coordination polymers incorporating the flexible tethering diimine N,N'-bis(3-pyridylmethyl)piperazine: Synthesis, structure, and thermal properties. *Inorganica Chimica Acta*, 361(9-10), 2887-2894. doi:10.1016/j.ica.2008.02.040

Johnston, L. L., Nettleman, J. H., Braverman, M. A., Sposato, L. K., Supkowski, R. M., & LaDuca, R. L. (2010). Copper benzenedicarboxylate coordination polymers incorporating a long-spanning neutral co-ligand: Effect of anion inclusion and carboxylate pendant-arm length on topology and magnetism. *Polyhedron*, 29(1), 303-311. doi:10.1016/j.poly.2009.05.022

Li, X., Wang, R., Zhao, H., & Wu, B. (2016). Co-MOFs with 1,1'-(5-methyl-1,3-phenylene)bis(1H-imidazole) and aromatic carboxylates as coligands: synthesis, structure, and spectroscopic and thermal characterizations. *Journal of Coordination Chemistry*, 69(15), 2247-2262. doi:10.1080/00958972.2016.1206200

Liu, B., Hu, W., Robertson, G. P., & Guiver, M. D. (2008). Poly (aryl ether ketone) s with carboxylic acid groups: synthesis, sulfonation and crosslinking. *Journal of Materials Chemistry*, 18(39), 4675-4682.

Lou, Y., Tao, Y., Wang, J., Chen, J., & Ohba, M. (2014). A new manganese coordination polymer involving in situ generated formate. *Polyhedron*, 73, 72-76. doi:10.1016/j.poly.2014.02.028

Ma, C.-B., Chen, C.-N., Liu, Q.-T., Liao, D.-Z., & Li, L.-C. (2008). Synthesis and Characterization of a Ladder-Like Coordination Polymer Composed of Trimanganese Clusters Formed and Linked by Isophthalato Ligands. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2008(11), 1865-1870. doi:10.1002/ejic.200701208

Mahalakshmi, R., & Raman, N. (2013). Enthused research on DNA-binding and DNA-cleavage aptitude of mixed ligand metal complexes. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 112, 198-205. doi:10.1016/j.saa.2013.04.054

Nie, F.-M., Lu, F., Chen, J., & Yang, Y.-L. (2009). Synthesis, crystal structures and magnetic properties of the copper(II) complexes containing isophthalate anion as coligand. *Inorganica Chimica Acta*, 362(11), 4198-4204. doi:10.1016/j.ica.2009.06.028

Panina, N., Belyaev, A., & Simanova, S. (2002). Carboxylic acids and their anions. Acid and ligand properties. *Russian journal of general chemistry*, 72(1), 91-94.

Paşaoğlu, H., Güven, S., Heren, Z., & Büyükgüngör, O. (2006). Synthesis, spectroscopic and structural investigation of ZnI<sub>2</sub>(nicotinamide)<sub>2</sub>, ZnI<sub>2</sub>(isonicotinamide)<sub>2</sub> and [Zn(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(picolinamide)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. *Journal of Molecular Structure*, 794(1), 270-276.

Pochodylo, A. L., Wang, C. Y., & LaDuca, R. L. (2011). Layered and self-penetrated cadmium isophthalate and 5-methylisophthalate coordination polymers containing bis(4-

## KOBALT (II)-İZOFİTALAT İÇEREN BİR BOYUTLU POLİMERİN SENTEZİ, YAPISAL VE SPEKTRAL OLARAK İNCELENMESİ

pyridylformyl)piperazine or bis(4-pyridylmethyl)homopiperazine ligands. *Inorganica Chimica Acta*, 370(1), 449-455. doi:10.1016/j.ica.2011.02.016

Reinsch, H., De Vos, D., & Stock, N. (2013). Structure and Properties of [Al<sub>4</sub>(OH)<sub>8</sub>(o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O], a Layered Aluminum Phthalate. *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 639(15), 2785-2789. doi:10.1002/zaac.201300357

Roach, N. (1988). The Chemical Company. Retrieved from <https://thechemco.com/chemical/isophthalic-acid/>

Rogan, J., Poleti, D., Karanović, L., & Jagličić, Z. (2011). Synthesis, magnetic, thermal and structural properties of Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes containing isophthalato ligands. *Journal of Molecular Structure*, 985(2-3), 371-379. doi:10.1016/j.molstruc.2010.11.024

Sheldrick, G. M. (2008). A short history of SHELX. *Acta Cryst. A: Found Adv.*, 64(1), 112-122.

Shi, Z., Li, L., Niu, S., Jin, J., Chi, Y., Zhang, L., . . . Xing, Y. (2011). A series of dn transition metal coordination complexes: Structures and comparative study of surface electron behaviors (n=9, 8, 7, 6, 5). *Inorganica Chimica Acta*, 368(1), 101-110. doi:10.1016/j.ica.2010.12.049

Smith, P. A. S. (1966). *The Chemistry of Open-chain Organic Nitrogen Compounds: Derivatives of oxidized nitrogen: hydrazines to nitrates* (Vol. 2): WA Benjamin.

Sobhani, A., & Salavati-Niasari, M. (2015). Simple synthesis and characterization of nickel phosphide nanostructures assisted by different inorganic precursors. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27(4), 3619-3627. doi:10.1007/s10854-015-4199-1

Spek, A. L. (2009). Structure validation in chemical crystallography. *Acta Crystallographica Section D: Biological Crystallography*, 65(2), 148-155.

Stoe, & Cie, X. (2002). Area (Version 1.18) and X-Red32 (Version 1.04). *Stoe&Cie, Darmstadt, Germany*.

Zhang, L.-P., Wan, Y.-H., & Jin, L.-P. (2003). Hydrothermal synthesis and crystal structure of neodymium(III) coordination polymers with isophthalic acid and 1,10-phenanthroline. *Polyhedron*, 22(7), 981-987. doi:10.1016/s0277-5387(03)00021-4

Zhang, T., Mei, H.-X., Wang, D.-F., Huang, R.-B., & Zheng, L.-S. (2015). Syntheses, structures, thermal stabilities and photoluminescent properties of three silver(I) complexes of 2-ethyl-3-methylpyrazine and different aromatic dicarboxylates with various silver units. *Journal of Molecular Structure*, 1092, 44-50. doi:10.1016/j.molstruc.2015.02.075

Zhou, Y.-F., Zhao, Y.-J., Sun, D.-f., Weng, J.-B., Cao, R., & Hong, M.-C. (2003). Syntheses, crystal structures and photoluminescent properties of two isophthalate-bridged complexes. *Polyhedron*, 22(9), 1231-1235. doi:10.1016/s0277-5387(03)00107-4

Zou, Z., Chung, B., Nguyen, T., Mentone, S., Thomson, B., & Biemesderfer, D. (2004). Linking receptor-mediated endocytosis and cell signaling evidence for regulated intramembrane proteolysis of megalin in proximal tubule. *Journal of Biological Chemistry*, 279(33), 34302-34310.

# **ÇOK DUVARLI KARBON NANOTÜPÜN P3HT:PCBM MATRİSİNE DAHİL EDİLMESİNE DAYANAN ORGANİK GÜNEŞ HÜCRELERİNİN FOTOVOLTAİK PERFORMANSININ GELİŞTİRİLMESİ**

**Yasemin Torlak**

*Pamukkale Üniversitesi Çal Meslek Yüksekokulu, Çal, Denizli*

*ytopal@pau.edu.tr*

## **1. GİRİŞ**

Dünyanın artan enerji ihtiyacı ve fosil kaynaklarının sınırlı olması son yıllarda yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ilgiyi önemli ölçüde artırmıştır. Fosil kaynaklarından faydalanmanın ileri yıllar içerisinde enerji üretimi için artık zor olacağı kaçınılmaz bir gerçektir. Yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımının artırılması sanayileşmenin fazlalığı sebebiyle ülkemize verilen zararının da önüne geçilmesi olarak bir avantaj oluşturacağı düşünülmektedir. Hem bitki örtüsünün ve hayvanların yok olması hem de hava, su, toprak kirliliğini kapsayan çevre sorunları insanların gelecekte dünyanın yaşanılmaz olması kaygısını uyandırmış çevre korumasına karşı birtakım önlem ve tedbirler alınması ihtiyacını doğurmuştur. Buna ilaveten petrol kaynaklı enerji kaynaklarının hava kirliliği ve küresel ısınmaya sebep olması hızla tükeniyor olması alternatif enerji kaynaklarına olan ilgiyi giderek artırmaktadır. Bir diğer enerji kaynağı olan nükleer enerjinin çevresel etkileri ve son dönemlerde meydana gelen bazı kazalar da birçok ülkeyi yenilenebilir enerji kaynaklarının önemi konusunda bilinçlendirmiştir. Bu anlamda yenilenebilir enerji kaynakları içinde güneş enerjisi ise, enerji kaynağının tükenmez ve kolayca elde edilebilir olması sebebiyle en ilgi çekici olanıdır (Panwar, Kaushik, & Kothari, 2011; Tie & Tan, 2013). Uluslararası anlaşmalarındaki Kyoto Protokolü'ne göre ülkelerin karbondioksit salınımlarına bir sınırlama getirilmesi ülkelerin temiz enerji kaynakları kullanmaya yönlendirmektedir. Güneş enerjisinin doğaya dost olması hem de sınırsız olması diğer alternatif olan enerjilere göre üstünlük sağlamaktadır.

Güneşli gün sayısının fazla olduğu birçok şehrimizin bulunması ve güneşten yararlanılmasının ve enerji üretilmesinin kolay olacağı bir ülkeye sahip olmamız yenilenebilir enerji üretimi konusunda bize büyük bir artı sağlamaktadır. İnsanların 1 yıllık enerji ihtiyacını güneş 1 saat içinde yeryüzüne yayabilmektedir. Yeni fotovoltaik teknolojiler birçok ülkede daha çevre dostu enerji kaynağı olarak değerlendirilmekte ve fotovoltaik uygulamaları üzerine olan çalışmalar hızla devam etmektedir (Klimm ve ark., 2011). Bu araştırmalar var olan gelişmiş fotovoltaik teknolojileri uygulamalarını artırmakla kalmayıp aynı zamanda organik fotovoltaikler, boyaya duyarlı güneş pilleri ve hibrit güneş pilleri gibi yeni fotovoltaik yaklaşımların gelişme ve ilerlemesini sağlayıp her zaman ve her yerde ihtiyaç duyulduğunda elde edilebilecek elektrik enerjisinin üretim ve dağıtımını mümkün kılacaktır. Güneş enerjisinin doğrudan elektrik enerjisine çevrilmesi fotovoltaik sistemlerle sağlanmaktadır. Bu sayede mekanik enerji kayıpları güneşten elektrik elde eden bir sistem ile en aza indirilmektedir. Bu fotovoltaik sistemlerle üretilen elektrik enerjisi değişik aygıtlarda kimyasal enerji şeklinde depolanabilmektedir. Ancak fotovoltaik cihaz geliştirirken bu teknolojinin önünde birçok engel mevcuttur. Üretilen güneş hücreleri inorganik ve organik olmak üzere çeşitlendirilebilmektedir. İnorganik güneş hücreleri silisyum tabanlı hücrelere göre daha avantajlıyken fiyatının yüksek olması malzeme maliyetini arttırmaktadır. Organik güneş hücrelerinde ise üretim maliyeti düşüktür fakat

## ÇOK DUVARLI KARBON NANOTÜPÜN P3HT:PCBM MATRİSİNE DAHİL EDİLMESİNE DAYANAN ORGANİK GÜNEŞ HÜCRELERİNİN FOTOVOLTAİK PERFORMANSININ GELİŞTİRİLMESİ

hücre verimi istenilen seviyelere ulaşamamaktadır. Bunun için farklı konseptlerde ve farklı hücre üretim teknikleri ile bu sorunun aşılması beklenmektedir.

Son zamanlarda üzerinde önemli çalışmaların yapılarak önümüzdeki on sene içerisinde geleceği de şekillendireceği kesin olarak görülen en değerli bilimsel alanlardan biri de nanoteknolojidir (Abdin ve ark., 2013; Tiwari, Boukherroub, & Sharon, 2013). Makro büyüklükteki fotovoltaik malzemelerin hem boyutunun küçültülmeye gidilmesi hem de çok fonksiyonlu özelliğe sahip olması istenmesi ve bunun için laboratuvarlarda üzerinde çok yoğun çalışılması kimya, malzeme bilimi ve mühendisliği ve enerji sistemleri mühendisliği gibi farklı bilim dallarında yeni teknolojik gelişmelere yol açması beklenmektedir (Whitesides, 2005). Çağımızın en büyük ihtiyaçları arasında yer alan enerjinin elde edilebilmesi için günümüzde birçok yöntem bulunmaktadır. Güneş enerjisi sahip olduğu büyük potansiyel ile dikkat çekmekte fakat yaygın kullanımı için ihtiyaç duyulan verim maliyet değerlerini yakalayamamaktadır. Gelişen teknoloji ile güneş hücreleri de evrim geçirerek daha düşük maliyetli organik güneş hücreleri ortaya çıktı. Fakat verim değerleri beklentileri karşılayacak seviyelere henüz çıkamamış durumdadır. Buna rağmen gelişmeler umut vadetme çeşitli yöntemler ile bu güneş hücrelerinin verim değerleri iyileştirilmektedir. Yeni geliştirilen polimerler, yeni geometriler veya çeşitli nanoparçacık katkılama işlemleri ile bu güneş hücrelerinin verimlerinde ciddi iyileştirmeler gözlenmiştir. Son zamanlarda, çok duvarlı karbon nanotüplerin (MWCNT) fotovoltaik özellikleri nedeniyle konjuge polimerlerle karıştırılmasıyla elde edilen polimer güneş hücreleri, alternatif optoelektronik ve elektrokimyasal cihazların geliştirilmesinde kullanılmaya başlanmıştır.

Organik güneş hücrelerinin büyük bir kısmında meydana gelen farklı iş fonksiyonlarından dolayı elektrotların asimetrisinden dolayı veya bir potansiyel uygulanmasından dolayı oluşan içsel elektrik alanda meydana gelmektedir. Farklı malzeme veya faz kullanılarak elektron ve elektron boşlukları yük transferlerinin geriye taşınması önlenmektedir. Donör-akseptör hücreler için örnek verilecek olursa elektronu iyi ileten bir akseptör malzeme ile boşluğu iyi ileten donör bir malzemenin kullanılması ideal bir hücre üretimi için gereklidir (Crossley ve ark., 2015; Klimm, 2014). Güneş hücresinde kullanılan polimerler ile genellikle en üst katmanda yer alan katot elektrot arasında bulunan enerji bariyerinin güneş hücresi verimi için fazla enerji bariyerinin olmaması gerekir. Hem yük toplama verimliliğini hem de hücre verimini artırılmasında bu iki malzeme arasında enerji bariyerinin en aza indirilmesi için başka bir fotovoltaik malzemenin ilave edilmesi gerekebilir (Greiner & Lu, 2013; Zhang ve ark., 2007). P3HT:PCBM (poli(3-hekzil tiyofen):[6,6]-fenil C<sub>61</sub>-butirik asit metil ester) esaslı güneş hücrelerinin fotovoltaik cihaz performansını malzeme karışım oranı, moleküler ağırlık, tavlama sıcaklığının belirlenmesi (Kietzke ve ark., 2007), tavlama işlemi yapılmadan değiştirilen çözücü çeşit ve miktarları (Padinger ve ark., 2003), farklı değerlerde gerilim uygulamak (Padinger ve ark., 2003), düzgün film yüzeyi elde etmek için çözücü optimizasyonu (Lu ve ark., 2015), çözücü buharlaştırmak için sıcaklık ayarının yapılması, ikinci farklı bir yarıiletken malzeme ilave etmek (Zhang ve ark., 2007), çözücü ortamına küçük molekül veya nanokristal eklemek (Sharma ve ark., 2011), TiO<sub>2</sub> tabanlı çözücü kullanmak, kristalleşmesi daha kolay olan çözücü kullanılması (Kietzke, ve ark., 2007) gibi etkenler cihaz oluştururken önemli unsurlardan bazılarıdır. P3HT:PCBM ile elde edilen organik güneş hücrelerinin cihaz verimi kullanılan yarıiletken malzemelerin HOMO-LUMO ile elektronik yapıları ve sıcaklığa maruz bırakıldığında mikrofaz ayrımının olup olmadığı ile ilgilidir. P3HT:PCBM esaslı güneş hücrelerinin bu iki malzemenin değişik oranlarda karıştırılarak ütilmesi cihazın fotovoltaik performansını iyileştirmektedir. Karışım içerisindeki P3HT oranının % 50'ye kadar artırılması ve sıcaklık kontrolüyle P3HT'in kristalleşmesinin sağlanması ile avantaj sağlanmaktadır. Ancak karışım içerisindeki P3HT oranının % 50'den sonra artırıldığında hem kristalleşme bozulmakta hem de cihaz verimi düşmektedir. Eğer karışım içerisindeki P3HT oranı % 50'den fazla olursa P3HT'nin sahip olduğu fibril yapısı PCBM bileşiği tarafından çöktürülerek P3HT fazının kristalleşmesine engel olmaktadır (Berson ve ark., 2007). Bu sonuçlardan yola çıkılırsa bir güneş hücresi üretilirken malzemenin karışım oranı ve tavlama sıcaklığının cihaz performansı üzerinde önemli bir yer tuttuğu görülür. Ayrıca P3HT:PCBM esaslı güneş hücrelerinin ürettikten sonra tavlандığı sıcaklık derecesi ve zamanının belirlenmesi hücre

## ÇOK DUVARLI KARBON NANOTÜPÜN P3HT:PCBM MATRİSİNE DAHİL EDİLMESİNE DAYANAN ORGANİK GÜNEŞ HÜCRELERİNİN FOTOVOLTAİK PERFORMANSININ GELİŞTİRİLMESİ

verimi üzerine etkilidir. Tavlama sonrasında P3HT ve PCBM katmanları arasında mikrofaz ayrımının gerçekleşmesiyle cihaz daha kararlı yapıya ulaşmaktadır.

Güneş hücrelerinde kullanılan gibi çeşitli organik çözücülerin (kloroform, klorobenzen ve diklorobenzen) kullanılması cihaz performansını etkileyen unsurlar arasındadır. Örneğin film oluştururken çözücü olarak klorobenzen kullanıldığında aktif film tabakasında çözülmeyen kalıntılar oluşmaktadır. Oluşan bu kalıntılar düzgün yüzey oluşturmaya engel olmaktadır. Diklorobenzen ve kloroform karıştırılarak oluşturulan çözücü içerisinde PCBM polimeri homojen olarak çözünerek P3HT polimerinin matris yapısına eşit olarak dağılmakta ve homojen bir karışım elde edilmektedir. Bu iki fotoaktif malzeme karıştırılarak elde edilen homojen karışım aralarındaki elektrostatik etkileşimi arttırmakta hem de ara yüzey alanının artmasını sağlamaktadır. Parida ve arkadaşları (2011) fotovoltaik güneş hücrelerinde CNT (karbon nanotüp)'yi etkinliği arttırmak için fonksiyonelleştirmişler ve hücreye ilave ederek kullanmışlardır (Parida ve ark., 2011). P3HT ile hazırlanan çözelti içerisinde CNT'lerin eklenmesiyle film kalınlığının arttığını ve film içerisindeki CNT'nin yüksek yüzey alanı sayesinde ortamdaki yük taşımını kolaylaştırdığını belirtmişlerdir. CNT ilave edilen güneş hücrelerinin CNT ilave edilmeyen hücrelerle karşılaştırıldığında açık devre gerilimi ( $V_{oc}$ ) ve kısa devre akımı ( $I_{sc}$ )'nin arttığını belirtmişlerdir. Berson ve arkadaşlarının yapmış oldukları bir çalışmada SWCNT (tek duvarlı karbon nanotüp) ve MWCNT (çok duvarlı karbon nanotüp)'ler ile hazırladıkları çözeltiyi P3HT:PCBM çözeltisine ekleyerek karışım içerisinde eşit oranda dağılmasını sağlamışlar ve P3HT ile CNT arasında gerçekleşen elektron alışverişini değerlendirmişlerdir. P3HT:PCBM içerisinde % 0.1-% 0,3 aralığında değişen farklı oranlarda MWCNT katkıladıklarında, en yüksek  $I_{sc}$  değerine % 0,1 oranında katkıladıklarında ulaştıklarını ve hücre veriminin % 2.0 olduğunu rapor etmişlerdir. CNT'nin katkılanmasıyla  $V_{oc}$  ile FF (dolum faktörü) değerinin azalmasına rağmen  $I_{sc}$  değerindeki artıştan dolayı hücre performansını iyileştirdiğini gözlemlemişlerdir. P3HT çözeltisi içerisinde CNT katkılı olduğunda bu polimerin yapısını ve elektriksel özelliklerini de iyileştirdiğini rapor etmişlerdir (Berson ve ark., 2007). Arranz-Andres ve arkadaşları (2008) farklı yapılaraya sahip CNT'ler ile ürettikleri güneş hücrelerine olan etkilerini ve P3HT polimer içerisinde CNT katkıladıklarında elde edilen farklı karışımları incelemişler ve CNT ilave edilen polimerin yapısını değiştirerek güneş hücresinin performansını arttırdığını rapor etmişlerdir. Ayrıca polimerin MWCNT olmadan açık havaya maruz bırakıldığında elektriksel taşıma özelliğini kaybetmeye başladığını hem de cihaz kararlılığının azaldığını gözlemlemişlerdir (Arranz-Andrés & Blau, 2008). Lu ve arkadaşları (2015) farklı oranlarda oranlarında SWCNT ilave ederek ürettikleri güneş hücrelerinde  $I_{sc}$  değerinde yaklaşık % 30 kadar bir artış olduğunu gözlemlemişlerdir. %3 oranında SWCNT katkılanan hücrelerin  $I_{sc}$ ,  $V_{oc}$  ile FF değerlerinde azalma meydana gelmiştir. Bu azalmanın nedenini aktif katman içerisindeki SWCNT oranının çokluğundan kaynaklandığını bildirmişlerdir. % 5 oranında SWCNT katkılanan güneş hücrelerinde ise kısa devre meydana gelmiştir (Lu ve ark., 2015). P3HT içerisinde MWCNT katkılandırılarak yapılan başka bir çalışmada ise güneş hücresinin performansının iyileştiği ve elektriksel yükün taşınma hızının artması sayesinde güneş hücresi veriminde diğer hücrelere kıyasla % 20 civarında artış olduğunu belirtmişlerdir. P3HT:PCBM çözeltisi içerisinde MWCNT'nin % 0,01 oranında katkılama yapıldığında verimde artış olduğunun ancak bu orandan fazla katkılandırıldığında hücrenin kısa devre yaptığını göstermişlerdir (Wu ve ark., 2009). Stylianakis ve arkadaşlarının (2010) yaptığı bir çalışmada fotoaktif katman içerisinde % 0,5 oranında SWCNT ilave etmişler ve elde edilen hücrelerin veriminde yaklaşık % 41 oranında bir artış olduğunu rapor etmişlerdir (Stylianakis ve ark., 2012). Bu çalışmada, ITO (indiyum kalay oksit) kaplı cam yüzeyi üzerine donör olarak PEDOT:PSS (poli(3,4-etilendioksitiyofen):polistiren sülfonat) kaplandı. Daha sonra bu katman üzerine farklı konsantrasyonlarda MWCNT, elektron akseptörü olarak P3HT:PCBM (poli(3-hekzil tiyofen):[6,6]-fenil  $C_{61}$ -butirik asit metil ester) hacim heteroeklem organik güneş hücrelerine katkılanarak kaplandı ve aygıtların fotovoltaik ve diyot parametrelerine olan etkileri araştırıldı. En üst katmana fiziksel buharlaştırma yöntemiyle alüminyum (Al) elektrotu kaplandı. Elde edilen güneş karakterize edildi. Yapısal karakterizasyonları FT-IR ve Raman spektroskopisi ile yapıldı. Elde edilen sonuçlar literatürdeki benzer mimariye sahip güneş hücreleri ile karşılaştırıldı ve değerlendirildi. Yapıya %1 oranında MWCNT eklendiğinde güneş hücresi performansının arttığı (% 1,36'dan % 2,95'e yükseldiği) gözlemlenmiştir. Bu çalışmada, aktif tabaka içerisinde kütlece % 1, % 3 ve % 5 oranında

# ÇOK DUVARLI KARBON NANOTÜPÜN P3HT:PCBM MATRİSİNE DAHİL EDİLMESİNE DAYANAN ORGANİK GÜNEŞ HÜCRELERİNİN FOTOVOLTAİK PERFORMANSININ GELİŞTİRİLMESİ

MWCNT katkılanan organik güneş hücreleri üretilerek, MWCNT'nin hücre performansına olan etkileri incelenmiştir. Hücrenin katmanları döngü kaplama yöntemiyle kaplanmış ve belirli sıcaklıklarda tavlansmıştır. Üretilen güneş hücrelerinin morfolojik karakterizasyonu Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) aracılığıyla yapılmıştır. Güneş hücrelerinin absorpsiyon ölçümleri yapılarak optiksel özellikleri incelenmiştir. Aktif tabaka içerisine MWCNT ilave edilmesiyle en yüksek verim %1 MWCNT katkılanmasıyla bulundu.  $I_{sc}$  6,340 mA/cm<sup>2</sup>,  $V_{oc}$  600 mV, FF 0,47 ve verim % 2,95 olarak bulundu. Hücre verimi, %1.36'dan %2.95'e artış göstermiştir.

## 2. MATERYAL VE METOD

### 2.1. ITO (İndiyum Kalay Oksit) kaplı cam

Sarımsı renkte olan ITO (indiyum kalay oksit) In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve SnO<sub>2</sub> malzemelerinin 1:9 oranında karıştırılmasıyla elde edilir. Hem elektriği iyi iletmesi, iş fonksiyonunun yaklaşık 4.8 eV civarında olması hem de saydam olması ince film üretimi alanında çok sık kullanılan iletken oksittir. Başta güneş hücreleri olmak üzere OLED, LCD ve plazma görüntüleme araçları, sensörler gibi birçok elektronik alanda uygulama sahası bulabilmektedir (Panwar ve ark., 2011).

### 2.2. PEDOT:PSS

Poli(3,4-etilendioksitiyofen)(PEDOT) ve sodyum polistiren sülfonat (PSS)'in birlikte karıştırılmasıyla elde edilmektedir. İnce film üretiminde düzgün yüzey elde edilir ve saydamdır. Organik güneş hücrelerinde cam ile P3HT:PCBM arasında tampon görevi yaparak  $V_{oc}$  değerinin artmasına olanak veren, (Greiner ve ark., 2013). Boşluk taşıyıcısı ve eksiton bloke edici olarak görev yapmasının haricinde ITO yüzeyi üzerine kaplandığı zaman o yüzeyin pürüzsüz olmasını sağlar, kaplanan fotoaktif tabakayı oksijene karşı korur. Ayrıca elektron tuzakları gibi istenmeyen durumlara karşı hücreyi korur ve katot materyalinin fotoaktif tabakaya doğru difüze olmasına engel olur (Bhatia ve ark., 2017). Suda çözünebilir olan bu karışımdan elde edilen ince filmler güneş hücrelerinde, OLED'lerde, antistatik kaplama yapımında, sensör uygulamalarında ve diğer elektronik aygıtlarda işlev görmektedir (Reese ve ark., 2010).

### 2.3. P3HT:PCBM

Poli (3-hekziltiyofen) (P3HT), tiyofenin polimerizasyonu ile elde edilir. Güneş hücrelerinde donör malzeme olarak işlev görür. Bir fullerene türevi olan [6,6]-fenil-C<sub>61</sub> bütirik asit metil ester (PCBM) ise elektron akseptör malzeme olarak işlev görür. Güneş hücrelerinde ayrı katmanlar olarak kaplanabileceği gibi birbirleriyle farklı oranlarda karıştırılarak da kaplanabilmektedir (Kietzke, 2007).

### 2.4. Çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT)

İlk olarak 1991 yılında Sumio Iijima tarafından ark deşarj yöntemiyle üretilerek karakterize edilen, uzunluk/çap oranı 132 000 000:1'e kadar ulaşabilen, silindirik geometride nano yapıya ve sıra dışı özellikleri sahip olan karbon allotroplarından karbon nanotüpler (CNT) son zamanlarda elektronik uygulamalarda oldukça dikkat çekmektedir (Iijima, 1991). Bir atom kalınlığındaki karbon levha olan grafen kendi üzerine yuvarlanarak katlanır ve bu da CNT'yi meydana getirir. MWCNT(çok duvarlı karbon nanotüp)'lerin SWCNT (tek duvarlı karbon nanotüp)'lere göre avantajı kimyasal etkilere karşı daha dayanıklı olması ve kafes sisteminde oluşabilecek hasarlardan daha az etkilenmeleridir (Al-Saleh & Sundararaj, 2009). MWCNT'ler metalik karakteristiğe sahiptirler. Akım taşınmasında sadece en dıştaki nanotüp etkilidir.

# ÇOK DUVARLI KARBON NANOTÜPÜN P3HT:PCBM MATRİSİNE DAHİL EDİLMESİNE DAYANAN ORGANİK GÜNEŞ HÜCRELERİNİN FOTOVOLTAİK PERFORMANSININ GELİŞTİRİLMESİ

## 2.5. Güneş hücrelerinin hazırlanma aşamaları

### 2.5.1. ITO kaplı camların hazırlanması

Toplamda ~125 nm kalınlığına sahip ITO camlar Kintec (Hong Kong) firmasından satın alındı. Daha sonra ITO kaplı camlar güneş hücresi hazırlığı için 15mm x 15mm boyutlarında kesildi. Güneş hücrelerinde ölçüm sırasında kısa devrenin olmaması için ITO kaplı camların metal elektrot (Al) kaplanacak kısmı aşındırma (etch) işlemine maruz bırakıldı. Etch işlemi hidroklorik asit ve nitrik asit çözeltisinin 3:1 oranında karıştırılmasıyla elde edilen kral suyu ile gerçekleştirildi. Bu kısmın başarılı bir şekilde etch işlemi yapıp yapılmadığının kontrolü ise bir multimetre yardımıyla kontrol edilir. Daha sonra camlar 10 dakika hekzan, 10 dakika aseton ve 10 dakika metanol ile sırayla temizlenerek hazırlandı. Temizlik işlemi biten camlar bir etüve alınarak 130°C'de 1 saat bekletilerek kurutuldu. Kurutulan camlar olası kalıntılar ve organik kontaminantların uzaklaştırılması için UV ozon plazmada 15 dakika bekletildi.

### 2.5.2. PEDOT:PSS çözeltisinin hazırlanması

PEDOT:PSS yarıiletken malzemesi H.C. Starck (Almanya) firmasından temin edildi. ITO cam yüzeyi üzerine bu malzeme direk alındığı gibi kullanıldığında cam yüzey üzerinde porların meydana geldiği gözlemlendi. Gözle görülebilecek kadar büyük olan bu porların cihaz performansına olumsuz etki oluşturabileceğinden olayı malzeme 1:1 oranında ultra saf suyla seyreltildi. Daha sonra 45µm por gözenğe sahip PTFE filtreden geçirildi ve manyetik karıştırıcıda 4 saat karıştırılarak hazırlandı.

### 2.5.3. P3HT:PCBM çözeltisinin hazırlanması

P3HT ve PCBM malzemeleri Alfa Aesar firmasından temin edildi. Bu malzemelerin çözeltileri diklorobenzen çözücüsü ile 10 mg/ml'lik çözeltileri 1:0,8 oranında hacimsel olarak karıştırılarak elde edildi.

### 2.5.4. P3HT:PCBM:MWCNT çözeltilerinin hazırlanması

% 95 saflığa sahip MWCNT malzemesi Cheap Tubes Inc. (ABD) firmasından temin edildi. Bu malzeme üretilen hücrelerin kısa devre olmaması için çok az miktarda (kütlece % 0,1) kullanılması tercih edildi. Daha sonra ultrasonik banyoda 3 saat klorobenzen çözeltisi içerisinde karıştırılarak dağılması sağlandı. 4.6.2.2.'de anlatılan prosedürdeki gibi hazırlanan P3HT:PCBM karışımının içeriğine katılarak 3 saat manyetik karıştırıcıda karışması sağlanarak kullanıma hazır hale getirildi.

## 2.6. Güneş hücresi hazırlama aşamaları

### 2.6.1. PEDOT:PSS çözeltisinin ITO yüzeyine kaplanması

Mikro pipet aracılığıyla PEDOT:PSS çözeltisinden 90 µL alarak temizlenmiş ITO kaplı cam yüzeyi üzerine damlatıldı ve 2000 devir/dakika hızda 60 saniye boyunca döngü kaplama metoduyla kaplandı. PEDOT:PSS ile kaplanan camların katot elektrotun kaplanacağı bölge su ile ıslatılmış bir pamuklu çubuk aracılığıyla silindi. Camlar 120°C'ye ısıtılmış sıcak zemin üzerine konularak çözücülerin uzaklaşması sağlandı.

### 2.6.2. P3HT:PCBM ve P3HT:PCBM:MWCNT çözeltilerinin kaplanması

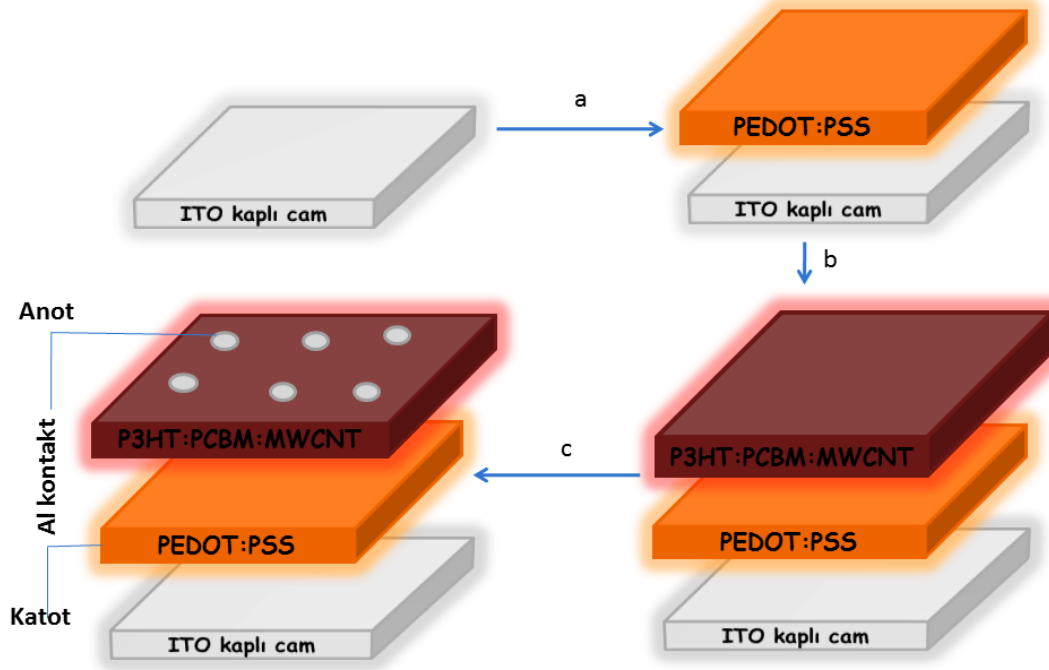
P3HT:PCBM çözeltisinden mikropipet aracılığıyla 40 µL alınarak daha önce kaplanmış ve 120°C'de tavllanmış olan PEDOT:PSS katmanı üzerine döngü kaplama metoduyla 700 devir/dakika hızda, 60 saniye süre boyunca kaplandı. Daha sonra cam yüzeyi katot elektrotun yerleştirileceği kısım diklorobenzen ile bir pamuk çubuk yardımıyla silindi. P3HT:PCBM:MWCNT çözeltisi içinde aynı prosedür uygulandı. Daha sonra camlar 105°C'ye ısıtılmış sıcak zemin üzerine konularak çözücülerin uzaklaşması sağlandı.



# ÇOK DUVARLI KARBON NANOTÜPÜN P3HT:PCBM MATRİSİNE DAHİL EDİLMESİNE DAYANAN ORGANİK GÜNEŞ HÜCRELERİNİN FOTOVOLTAİK PERFORMANSININ GELİŞTİRİLMESİ

## 2.6.3. Metal elektrotların (Al) kaplanması

Kaplama işlemleri biten camlar metal elektrotların kaplanması için Nanovak (Türkiye) firmasının ürettiği fiziksel buharlaştırma sistemi içerisinde  $2,5 \times 10^{-5}$  Torr vakuma alınarak % 99,5 saflık içeren alüminyum metalinin buharlaştırma işlemi gerçekleştirildi. Toplam metal elektrot kalınlığı 140 nm olacak şekilde kaplandı.



Şekil 1: Güneş hücresi üretim aşamalarının şematik gösterimi

## 2.7. Cihaz uygulaması sonucu fotovoltaik özelliklerin belirlenmesi

Kullanılacak HTM'nin enerji aralığına uygun elektrotlar (Al, Ag, Au vb.) belirlenecek, metal elektrotların hava altında oksitlenmesini engellemek amacıyla glovebox içerisinde azot atmosferi altında fiziksel buhar biriktirme (PVD) yöntemiyle kaplanarak son haliyle elde edilen pillerin AFM ve SEM teknikleri yardımıyla film kalınlıkları ve yüzey özellikleri belirlendi. Güneş simülatörü ile elde edilen pillerin fotovoltaik özellikleri belirlenecektir. Glovebox sistemi içinde güneş simülatöründen gelen enerji ile I-V ölçümleri akım-voltaj kaynağı ile alındı. ITO camı üzerine yapılan inorganik-organik yarıiletken fotodiyotlara -0,5 V ile +2 V arasında gerilim uygulanarak hibrit yarıiletken fotodiyotların karanlıkta ve aydınlıkta ölçümleri yapıldı.

## 2.8. Güneş hücresi verimlerinin tekrarlanabilirliğinin sağlanması

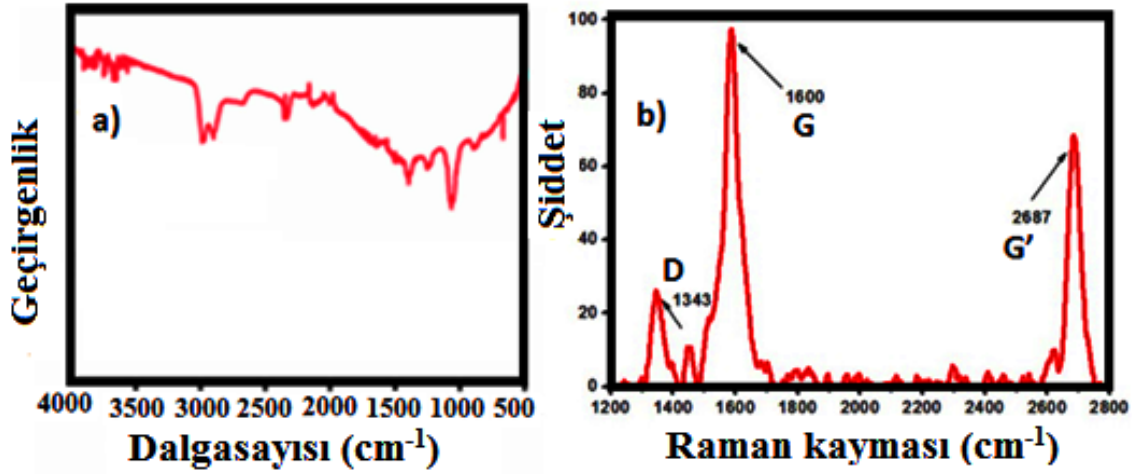
Elde edilen hücrelerin fotovoltaik özellikleri incelenerek, elde edilen verilerin değerlendirilmesi sonucunda tekrarlanabilirlik üzerine etki eden parametreler belirlendi. Belirlenen parametreler üzerinde çeşitli denemeler yapılarak tekrarlanabilirliğin sağlanmasına çalışıldı.

# ÇOK DUVARLI KARBON NANOTÜPÜN P3HT:PCBM MATRİSİNE DAHİL EDİLMESİNE DAYANAN ORGANİK GÜNEŞ HÜCRELERİNİN FOTOVOLTAİK PERFORMANSININ GELİŞTİRİLMESİ

## 3. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

### 3.1. Raman ve IR analizi

MWCNT'nin Raman spektrumları, Renishaw-INVI Reflex model Konfokal Raman spektroskopisi ile ölçüldü. Nanotüp yapısının belirlenmesinde çok önemli olan Raman spektrumunda 1343, 1600 ve 2687  $\text{cm}^{-1}$ 'de üç farklı bant gözlemlendi (Dresselhaus ve ark., 2005). MWCNT'ye ait Raman spektrumları Şekil 2'de gösterilmiştir. Diğer bir önemli spektral bölge, 1250-1450  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen ve kristal kusurlarından kaynaklanan D-bandıdır. 1600  $\text{cm}^{-1}$ 'deki tepe noktası, grafit yapıya karşılık gelen 1400-1700  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki G-bandıdır. G-bandının en önemli özelliği, nanotüplerin metalik/yarı iletken durumuna göre değişmesidir. Karbon nanotüpler agregasyona eğilimli olduğundan, dispersiyon stabilitesini arttırmak için çeşitli surfaktantlar kullanılmıştır. Arıca, Raman spektrumundaki tepe noktalarının yoğunluğu filmin yüzeyine bağlı olarak değişebilir.



Şekil 2: MWCNT'nin Raman spektrumu ve FT-IR bantları

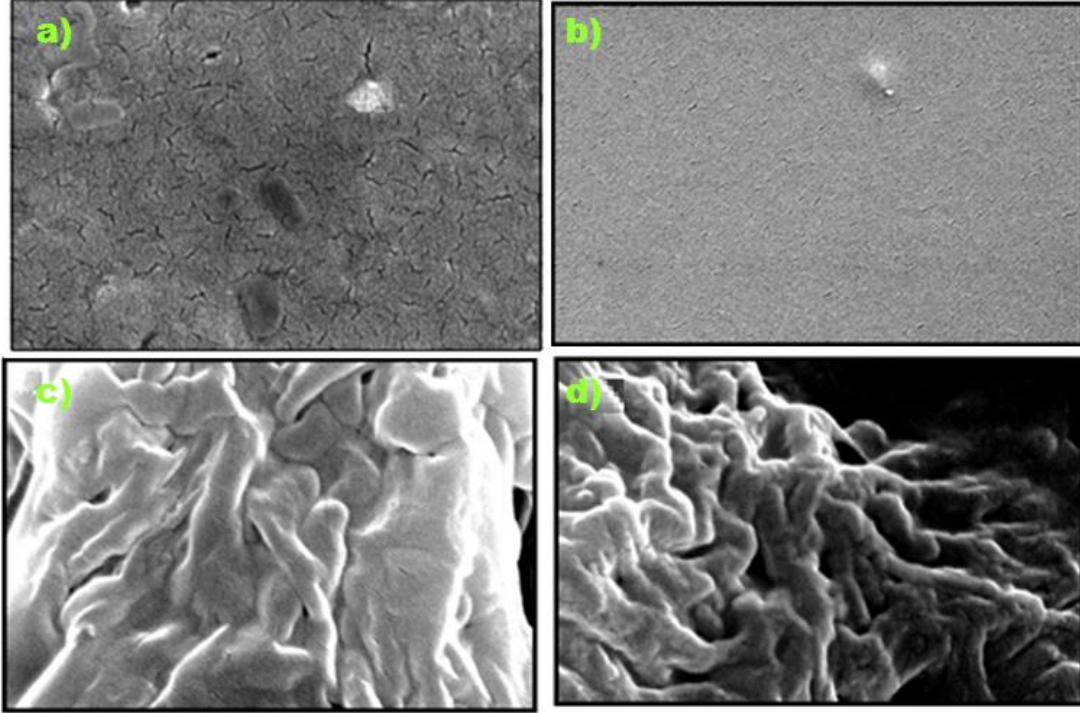
Şekil 2a MWCNT'nin FT-IR spektrumunu gösterir. 1710-1725  $\text{cm}^{-1}$  civarında C=O gerilim bandı gözlemleni. 1385 ve ~3000  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bantlar karboksilik asid gruplarına ait C-O gerilme ve O-H titreşim bandına atfedilir. 1584  $\text{cm}^{-1}$  civarındaki pik MWCNT'nin C=C gerilim bandına atfedilir (Berson ve ark., 2007).

### 3.2. SEM görüntüleri

Zeiss EVO LS10 model taramalı elektron mikroskobu (SEM) cihazı vasıtasıyla Şekil 3.a. ve Şekil 3.b.'da görüldüğü gibi P3HT:PCBM tabakalarının tavllanmış ve tavlınmamış hallerdeki görüntüleri elde edilmiştir. Bu görüntüleri incelendiğinde he riki durumda da yaklaşık olarak 100 nm boyutunda çatlakların meydana geldiği görülmektedir. Çatlak oluşumunun tavlama sonucu değil de yapıdaki çözücünün buharlaşmasından sonra meydana geldiği şeklinde yorum yapılabilir. Bu çatlak oluşumu üniform olan film yüzeyinin bozulmasından kaynaklı olarak film yüzeyinde elektron transferinin zorlaştığı ve yüzey direncinin artması gibi bazı dezavantajlar oluşturmuştur. Tavlınmamış yüzeyde ise fotoaktif tabakaların 200 nm boyutlarında olan aglomerleri olduğu düşünülen yapılar mevcuttur (Cwirzen ve ark., 2009; McNally ve ark., 2005). Şekil 3.c ve Şekil 3.d'de yüzeyi kaplanmış P3HT:PCBM:MWCNT katmanları görülmektedir. Yüzeye homojen dağılmak yerine MWCNT'lerin bazı bölgelerde aglomer halinde yığın oluşturması film yüzeyinde direncin artmasına neden olmaktadır. P3HT:PCBM:MWCNT kaplı yüzeylerin tavlama işleminden sonra MWCNT yapılarının etrafını saran P3HT:PCBM'ler daha homojen olarak dağıldığı şeklinde yorum yapılabilir. SEM görüntüleri Zeiss EVO LS10 elektron mikroskobu ile alınmıştır. MWCNT'lerin homojen dağılım

## ÇOK DUVARLI KARBON NANOTÜPÜN P3HT:PCBM MATRİSİNE DAHİL EDİLMESİNE DAYANAN ORGANİK GÜNEŞ HÜCRELERİNİN FOTOVOLTAİK PERFORMANSININ GELİŞTİRİLMESİ

yerine bazı bölgelerde aglomerasyonu, film yüzeyinde direnç artışına neden olabilir. Tavlama işleminden sonra, MWCNT'leri çevreleyen P3HT:PCBM daha homojen görünmektedir (Şekil 3.d) Şekil 3.c ve Şekil 3.d'de, P3HT:PCBM:MWCNT katmanları incelendiğinde, MWCNT yapısının aglomere olduğu ve P3HT:PCBM tarafından sarıldığı görülmektedir.

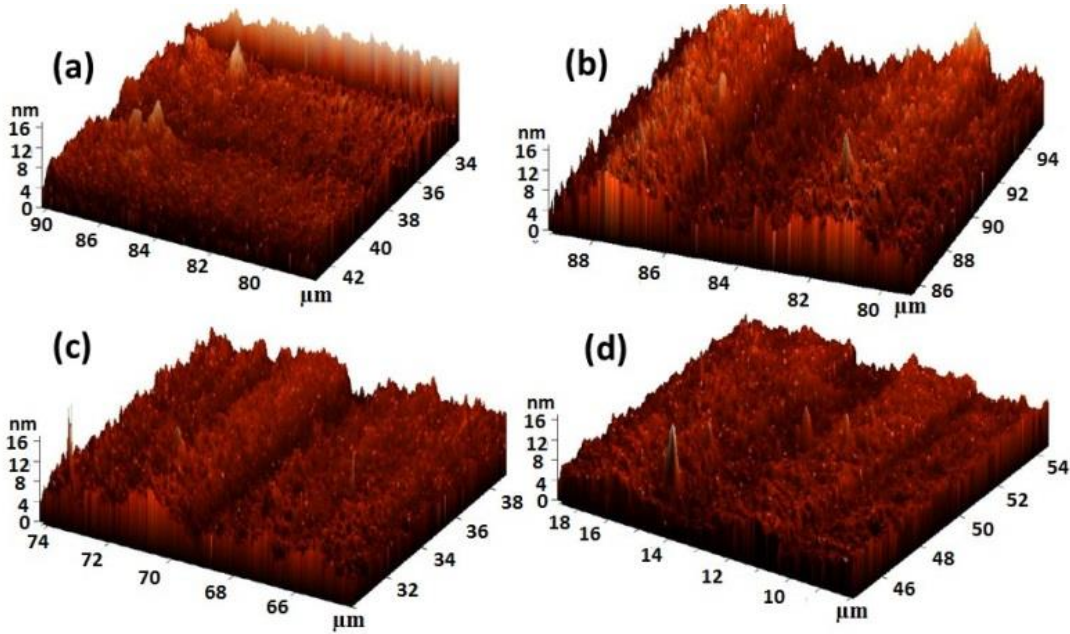


Şekil 3: a) Tavlanmamış P3HT: PCBM b) tavlanmış P3HT: PCBM c) tavlanmamış P3HT: PCBM: MWCNT d) tavlanmış P3HT: PCBM: MWCNT katmanlarının SEM görüntüleri

### 3.3. AFM görüntüleri

Film yüzeylerinin atomik güç mikroskobu (AFM ) görüntüleri NT-MTD Ntegra model cihazla yarı temas modunda elde edilmiştir. AFM ile film yüzeylerinin görüntüleri değerlendirilmiştir. P3HT:PCBM kaplı yüzeylerin film kalınlığının ne kadar olduğunu öğrenmek için, çözelti deney bölümünde tarif edildiği gibi bir mikroskop camı üzerine kaplandı. Daha sonra, P3HT:PCBM katmanının belirli bir kısmı etch işlemi ile uzaklaştırılarak aradaki yükselti farkı ölçüldü. Şekil 4.'te taranan film yüzeylerinin AFM görüntüleri görülmektedir. Bu görüntüleri incelendiğinde tavlanmamış P3HT:PCBM film tabakasının kalınlığının yaklaşık olarak 70 nm bulunmuştur. Şekil 4.b.'de ise tavlanmış P3HT:PCBM film yapısının görüntüleri görülmektedir. SEM görüntülerinde gözlemlenen bazı çatlaklar filmlerin AFM görüntülerinde 5 nm derinliğinde çukur şeklinde görülmektedir. Şekil 4.c.'de tavlanmamış P3HT:PCBM:MWCNT film yüzeyi incelendiğinde film kalınlığı P3HT:PCBM film kalınlığı ile aynı değerde olduğu görülmüştür. Bu durum MWCNT malzemesinin, film kalınlığı üzerinde etkileyecek kadar büyük miktarlarda olmadığı tespiti edilmiştir. Şekil 4.d.'de ise tavlanmış P3HT:PCBM:MWCNT film yüzeyinin AFM görüntüsü incelendiğinde tavlama etkisiyle sivri yüzey görünümünü yuvarlaklaştırması üzerine olduğu şeklinde yorumlanabilir.

# ÇOK DUVARLI KARBON NANOTÜPÜN P3HT:PCBM MATRİSİNE DAHİL EDİLMESİNE DAYANAN ORGANİK GÜNEŞ HÜCRELERİNİN FOTOVOLTAİK PERFORMANSININ GELİŞTİRİLMESİ



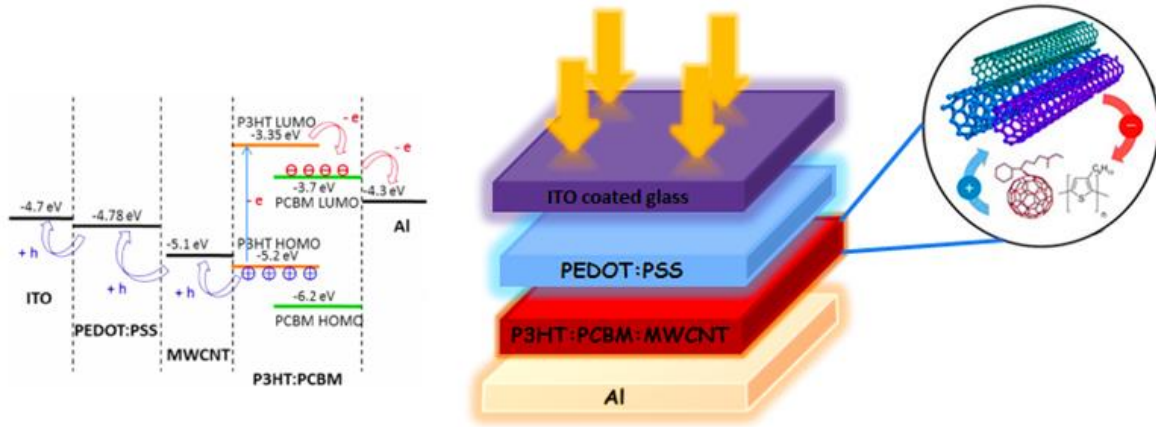
**Şekil 4: (a) Tavlanmamış P3HT: PCBM, (b) tavlanmış P3HT: PCBM, (c) tavlanmamış P3HT: PCBM: MWCNT, (d) tavlanmış P3HT: PCBM: MWCNT katmanlarının AFM görüntüleri**

SEM görüntülerinde kusurlar bu görüntülerde içi boş bir yapı olarak görülmektedir. Bu çukurların derinliği yaklaşık 5 nm'dir. Katmanın tavlanmasıyla yüzey pürüzlülüğünün hafifçe azaldığı gözlenmiştir. Tavlanmamış P3HT:PCBM:MWCNT katmanının görüntüsü, Şekil 4.c'de görülmektedir. Katman kalınlığı, P3HT:PCBM katmanınıninkiyile aynıdır. Bu durum MWCNT'lerin katman kalınlığını etkilemeyecek bir miktarda olduğunu göstermektedir. Şekil 4.d'de. tavlanmış P3HT:PCBM:MWCNT katmanının AFM görüntülerini gösterir. Tavlama etkisiyle, yüzeydeki pürüzlülük azalır ve mikro faz ayrımı daha iyi görünür.

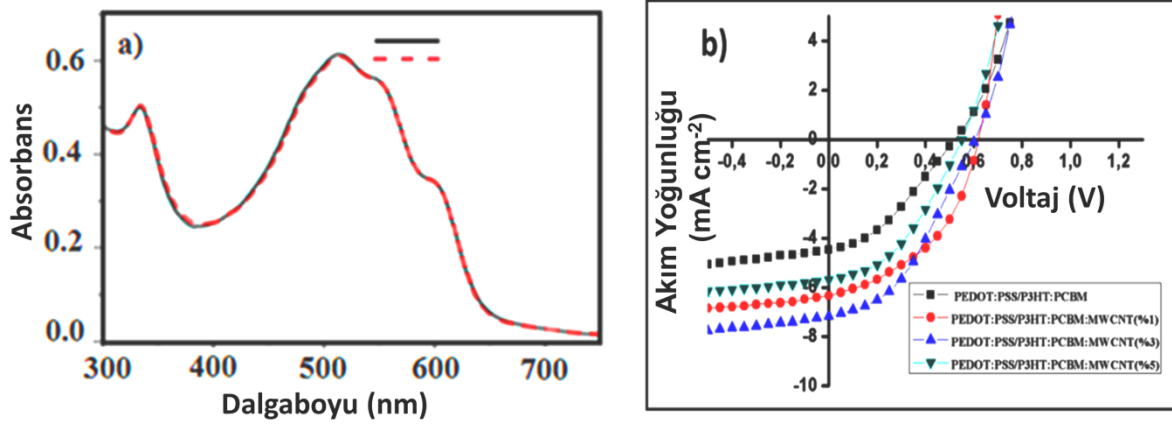
## 3.4. I-V ölçümleri

Aygıtların hazırlanmasında Laurell marka döngüsel kaplama sistemi, Nanovak marka fiziksel buhar biriktirme cihazı, Vaksis marka plazma kaplama ve fiziksel kaplama cihazı, el yapımı cam kesme makinesi kullanılmıştır. Aygıtların üretim ve karakterizasyonu Mbraun marka entegre eldivenli kutu (glove box,  $O_2$  ve  $H_2O \leq 0.1$  ppm) sistemi içinde yapılmıştır. Bu çalışmada hazırlanan POM hibrit yarıiletken fotodiyotların elektriksel karakterizasyonunu yapmak amacıyla, ve Ocean Optics Q65000 spektrometre, I-V ölçümleri Keithley 2400 akım ölçer ile glove box sistemi içinde ölçüm alınmıştır ve güneş pili ölçümlerine ait sonuçlar Şekil 4.27, 4.28, 4.29 ve 4.30'da ışınım şiddeti- akım yoğunluğu grafikleri ile, Güneş hücresi ölçümlerine ait sonuçlar ise Şekil 4.31, 4.33 ve 4.34'te verilmiştir.

# ÇOK DUVARLI KARBON NANOTÜPÜN P3HT:PCBM MATRİSİNE DAHİL EDİLMESİNE DAYANAN ORGANİK GÜNEŞ HÜCRELERİNİN FOTOVOLTAİK PERFORMANSININ GELİŞTİRİLMESİ



Şekil 5: Üretilen güneş pilinin şematik gösterimi ve enerji band diyagramı



Şekil 6: a) MWCNT içeren ~100 nm kalınlıktaki P3HT:PCBM filminin (siyah çizgi) ve P3HT:PCBM:MWCNT (kırmızı çizgi) optik absorpsiyonu ve b) farklı oranlarda ilave edilen güneş hücresinin akım-potansiyel eğrilerinin karşılaştırılması

Şekil 6a.'daki optik absorpsiyon incelendiğinde nanotüp ilavesinden etkilenmediğini gösterir. Şekil 6.b. üretilen güneş hücrelerinin enerji band yapısını gösterir. Işık absorpsiyonu ile indüklenen P3HT malzemesinin en yüksek enerjili molekül orbitalindeki elektronlar en düşük enerjili molekül orbitalindeki elektronlar seviyesine çıkar.

Tablo 1: MWCNT esaslı güneş hücrelerinin fotovoltaiik performanslarının karşılaştırması

Cihaz Yapısı	V <sub>oc</sub> (V)	I <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	Verim (%)
ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al	0,50	4,472	0,366	1,36
ITO/PEDOT:PSS/MWCNT(1%)/Al	0,60	6,340	0,470	<b>2,95</b>
ITO/PEDOT:PSS/MWCNT(3%)/Al	0,60	7,160	0,403	2,89
ITO/PEDOT:PSS/MWCNT(5%)/Al	0,55	5,692	0,405	2,11

# ÇOK DUVARLI KARBON NANOTÜPÜN P3HT:PCBM MATRİSİNE DAHİL EDİLMESİNE DAYANAN ORGANİK GÜNEŞ HÜCRELERİNİN FOTOVOLTAİK PERFORMANSININ GELİŞTİRİLMESİ

Bu nedenle, MWCNT'nin organik güneş hücresi katmanlarına ilave edilmesi diğer organik güneş hücrelerinden daha yüksek verim gösteren optimize edilmiş bir cihaz yapısı sağlar. Tablo 2'de, farklı MWCNT/iletken polimer bazlı güneş hücrelerinin fotovoltaik performansı özetlenmiştir. Bu çalışma konseptine benzer bir çalışma olan Bhatia ve arkadaşlarının 2017'de yaptıkları bir çalışmada güneş hücresi verimini %1.86 bulmuşlardır (Bhatia & Kumar, 2017). Önceki çalışmayla konseptle kıyaslandığı zaman bu çalışmada üretilen güneş hücresinin daha iyi cihaz performansına sahip olduğu ve daha kararlı olduğu görülmektedir.

**Tablo 2: Üretilen MWCNT/iletken polimer bazlı güneş hücrelerinin elektriksel özellikleri**

Cihaz Yapısı	Voc (V)	I <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	Verim (%)	Ref.
ITO/PEDOT:PSS/PTEBS:MWCNT/C <sub>60</sub> /Al	0,57	1,520	0,501	0,778	(Miller ve ark., 2006)
ITO/PEDOT:PSS/P3HT:SWCNT/Al	0,58	1,930	0,440	1,934	(Lanzi ve ark., 2008)
ITO/P3OT/P3OT:SWCNT/Al	0,75	0,121	0,573	0,927	(Kymakis ve ark., 2002)
ITO/PEDOT:PSS/P3HT:MWCNT/Al	0,52	5,520	0,480	1,390	(Singh ve ark., 2014)
ITO/PEDOT:PSS/P3HT:MWCNT/Al	0,54	8,180	0,422	1,86	(Bhatia ve ark., 2017)
ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:MWCNT/Al	0,60	6,340	0,470	2,95	Bu çalışma

## 4. SONUÇLAR

Bu çalışmada MWCNT'nin fonksiyonelleştirilmesine gerek kalmadan fotoaktif katman içerisine ilave edilerek hem meydana gelebilecek dezavantajlardan kaçınılarak cihaz performansı artırılmış hem de kısa sürede üretilerek maddi olarak avantaj elde edilmiştir. Güneş hücresi üretilirken P3HT:PCBM çözeltisi içerisine MWCNT ilave edilmesinin Voc değerini 0.5 V'dan 0.6 V değerine arttırdığı; dolum faktörünü 0,366'dan 0,470'e (~ % 28); akım yoğunluğunun 4,472 mA/cm<sup>2</sup>'den 6,340 mA/cm<sup>2</sup>'ye (~ % 42); ve sonuç olarak hücre verimini ise % 1,36'den % 2,95'a (~ % 117) yükselttiği görülmektedir. Bu sonuçlar gözönüne alındığında fotoaktif katman olan P3HT:PCBM içerisine MWCNT ilave edildiğinde güneş hücresi veriminin önemli ölçüde arttığı görülmektedir. Aktif tabakasına MWCNT katkılanırlan güneş hücrelerinde MWCNT'lerin metalik özelliklerinden ve bir geçit vazifesi görmesinden dolayı hem elektron transferini iyileştirmiş hem de yüksek yüzey alanı sayesinde güneş hücresi verimini artmıştır.

## 5. KAYNAKÇA

Abdin, Z., Alim, M. A., Saidur, R., Islam, M. R., Rashmi, W., Mekhilef, S., & Wadi, A. (2013). Solar energy harvesting with the application of nanotechnology. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.06.023>

## ÇOK DUVARLI KARBON NANOTÜPÜN P3HT:PCBM MATRİSİNE DAHİL EDİLMESİNE DAYANAN ORGANİK GÜNEŞ HÜCRELERİNİN FOTOVOLTAİK PERFORMANSININ GELİŞTİRİLMESİ

Al-Saleh, M. H., & Sundararaj, U. (2009). Electromagnetic interference shielding mechanisms of CNT/polymer composites. *Carbon*. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.02.030>

Arranz-Andrés, J., & Blau, W. J. (2008). Enhanced device performance using different carbon nanotube types in polymer photovoltaic devices. *Carbon*. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.08.027>

Berson, S., De Bettignies, R., Bailly, S., Guillerez, S., & Jousselme, B. (2007). Elaboration of P3HT/CNT/PCBM composites for organic photovoltaic cells. *Advanced Functional Materials*. <https://doi.org/10.1002/adfm.200700438>

Bhatia, R., & Kumar, L. (2017). Functionalized carbon nanotube doping of P3HT:PCBM photovoltaic devices for enhancing short circuit current and efficiency. *Journal of Saudi Chemical Society*, 21(3), 366–376. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2016.11.003>

Crossley, D. L., Cade, I. A., Clark, E. R., Escande, A., Humphries, M. J., King, S. M., Turner, M. L. (2015). Enhancing electron affinity and tuning band gap in donor-acceptor organic semiconductors by benzothiadiazole directed C-H borylation. *Chemical Science*. <https://doi.org/10.1039/c5sc01800e>

Cwirzen, A., Habermehl-Cwirzen, K., Nasibulin, A. G., Kaupinen, E. I., Mudimela, P. R., & Penttala, V. (2009). SEM/AFM studies of cementitious binder modified by MWCNT and nano-sized Fe needles. *Materials Characterization*, 60(7), 735–740. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2008.11.001>

Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Saito, R., & Jorio, A. (2005). Raman spectroscopy of carbon nanotubes. *Physics Reports*. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2004.10.006>

Greiner, M. T., & Lu, Z.-H. (2013). Thin-film metal oxides in organic semiconductor devices: their electronic structures, work functions and interfaces. *NPG Asia Materials*, 5(7), e55–e55. <https://doi.org/10.1038/am.2013.29>

Iijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*. <https://doi.org/10.1038/354056a0>

Kietzke, T. (2007). Recent advances in organic solar cells. *Advances in OptoElectronics*. <https://doi.org/10.1155/2007/40285>

Klimm, D. (2014). Electronic materials with a wide band gap: Recent developments. *IUCrJ*. <https://doi.org/10.1107/S2052252514017229>

Kymakis, E., & Amaratunga, G. A. J. (2002). Single-wall carbon nanotube/conjugated polymer photovoltaic devices. *Applied Physics Letters*. <https://doi.org/10.1063/1.1428416>

Lanzi, M., Paganin, L., & Caretti, D. (2008). New photoactive oligo- and poly-alkylthiophenes. *Polymer*, 49(23), 4942–4948. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.09.013>

McNally, T., Pötschke, P., Halley, P., Murphy, M., Martin, D., Bell, S. E. J., ... Quinn, J. P. (2005). Polyethylene multiwalled carbon nanotube composites. *Polymer*. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.06.094>

Miller, A. J., Hatton, R. A., & Silva, S. R. P. (2006). Water-soluble multiwall-carbon-nanotube-polythiophene composite for bilayer photovoltaics. *Applied Physics Letters*. <https://doi.org/10.1063/1.2356115>

Padinger, F., Rittberger, R. S., & Sariciftci, N. S. (2003). Effects of postproduction treatment on plastic solar cells. *Advanced Functional Materials*. <https://doi.org/10.1002/adfm.200390011>

Panwar, N. L., Kaushik, S. C., & Kothari, S. (2011). Role of renewable energy sources in environmental protection: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.11.037>

## ÇOK DUVARLI KARBON NANOTÜPÜN P3HT:PCBM MATRİSİNE DAHİL EDİLMESİNE DAYANAN ORGANİK GÜNEŞ HÜCRELERİNİN FOTOVOLTAİK PERFORMANSININ GELİŞTİRİLMESİ

Parida, B., Iniyan, S., & Goic, R. (2011). A review of solar photovoltaic technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.11.032>

Reese, M. O., Nardes, A. M., Rupert, B. L., Larsen, R. E., Olson, D. C., Lloyd, M. T., ... Kopidakis, N. (2010). Photoinduced degradation of polymer and polymer-fullerene active layers: Experiment and theory. *Advanced Functional Materials*. <https://doi.org/10.1002/adfm.201001079>

Sharma, S. S., Sharma, G. D., & Mikroyannidis, J. A. (2011). Improved power conversion efficiency of bulk heterojunction poly(3-hexylthiophene):PCBM photovoltaic devices using small molecule additive. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2010.12.013>

Singh, V., Arora, S., Arora, M., Sharma, V., & Tandon, R. P. (2014). Optimizing P3HT/PCBM/MWCNT films for increased stability in polymer bulk heterojunction solar cells. *Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics*. <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2014.08.028>

Stylianakis, M. M., & Kymakis, E. (2012). Efficiency enhancement of organic photovoltaics by addition of carbon nanotubes into both active and hole transport layer. *Applied Physics Letters*. <https://doi.org/10.1063/1.3690056>

Tie, S. F., & Tan, C. W. (2013). A review of energy sources and energy management system in electric vehicles. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.11.077>

Tiwari, A., Boukherroub, R., & Sharon, M. (2013). *Solar Cell Nanotechnology*. *Solar Cell Nanotechnology*. <https://doi.org/10.1002/9781118845721>

Whitesides, G. M. (2005). Nanoscience, nanotechnology, and chemistry. *Small*. <https://doi.org/10.1002/smll.200400130>

Zhang, F. J., Vollmer, A., Zhang, J., Xu, Z., Rabe, J. P., & Koch, N. (2007). Energy level alignment and morphology of interfaces between molecular and polymeric organic semiconductors. *Organic Electronics: Physics, Materials, Applications*. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2007.04.010>